

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E
INGENIERÍA METALÚRGICA



TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

FORMULACIÓN, EXTRUSIÓN, CARACTERIZACIÓN Y PROCESADO POR IMPRESIÓN 3D DE UN POLIURETANO CON MEMORIA DE FORMA PARA LA FABRICACIÓN DE TEJIDOS FUNCIONALES CON MEMORIA DE FORMA.

Presentado por:
Laura Hidalgo Barriando

Director:
Dr. Petar Jovančić

Director Académico:
Dr^a. María LLuisa Maspoch

SEPTIEMBRE, 2017

BARCELONA

RESUMEN

El presente proyecto final de master forma parte de un proyecto de investigación interno del Centro Tecnológico de Cataluña (EURECAT), conocido bajo el acrónimo “*TexMemV2*”.

El trabajo realizado en este proyecto consistió en producir y caracterizar monofilamentos de un poliuretano con memoria de forma, SMPU (Shape Memory PolyUrethane) y sus mezclas con nanotubos de carbono MWCNTs (Multi-Wall Carbon Nanotubes) a partir de los que se realizaron monofilamentos eléctricamente conductivos. El objetivo prioritario fue conseguir un material con propiedades avanzadas y entender como es su comportamiento para poder incorporarlo finalmente a aplicaciones textiles mediante procesos de Additive Manufacturing (AM).

La primera etapa del trabajo consistió en formular y obtener por extrusión diferentes compounds de SMPU/MWCNTs. Esta etapa se realizó en una extrusora doble husillo escala laboratorio en el centro de EURECAT Cerdanyola. La siguiente etapa consistió en fabricar monofilamentos también por extrusión de las distintas formulaciones obtenidas anteriormente.

Para poder llegar a la aplicación final también se realizó una caracterización térmica, físico-química y mecánica del material, para ello se utilizaron equipos como DSC, MFI e IR de la sede de EURECAT Cerdanyola, un dinamómetro de la sede EURECAT Canet y finalmente un equipo TGA perteneciente a la sede EURECAT Mataró.

Dentro de toda la caracterización realizada también se estudió el efecto joule de los compuestos SMPU/MWCNTs obtenidos tras el paso de una fuente de voltaje de corriente continua a través del material conductivo.

De todas las formulaciones analizadas (cargas del 3%, 5% y 8% de MWCNTs) la muestra con un 5% demostró tener las mejores propiedades termo-conductivas. Con esta formulación al pasar corriente DC a través del monofilamento se consigue estimular térmicamente el efecto de memoria de forma consiguiendo aportar temperaturas mayores ($T=43^{\circ}\text{C}$) a la temperatura de transición vítrea del material compuesto ($T_g=35^{\circ}\text{C}$).

Finalmente se aplicó el monofilamento de SMPU puro en procesos de fabricación aditiva (AM), utilizando técnicas de impresión 3D. Para la consecución de esta etapa del proyecto fue clave la colaboración con la unidad Advanced Manufacturing Systems de EURECAT Cerdanyola. Se consiguió imprimir la primera pieza en 3D con efecto de memoria de forma a partir de un monofilamento de SMPU puro previamente fabricado por extrusión.

ABSTRACT

The present master project is part of an internal research project of the Technological Center of Catalonia (EURECAT), known under the acronym "*TexMemV2*".

The work carried out in this project consisted of producing and characterizing monofilaments of a shape memory polymer polyurethane type, SMPU (Shape Memory Polyurethane) and its mixtures with carbon nanotubes MWCNTs (Multi-Wall Carbon Nanotubes) from which were made electrically conductive monofilaments. The last objective was to obtain a material with advanced properties and to understand how it could be implemented through Additive Manufacturing (AM) processes.

The first stage of the work was to formulate and obtain by extrusion different SMPU/MWCNTs compounds. This stage was performed in a twin-screw extruder laboratory scale in the center EURECAT Cerdanyola. The next step was to manufacture monofilaments also by extrusion of the various formulations obtained above.

In order to reach the final goal, a thermal and mechanical characterization of the material was also carried out using equipment such as DSC, IR and MFI in the center EURECAT Cerdanyola, a Dynamometer in the center EURECAT Canet and finally a TGA equipment belonging to center EURECAT Mataró.

The joule effect of the SMPU/MWCNTs compounds obtained after the passage of a DC voltage source through the conductive material was also studied.

Of all the formulations analyzed (3%, 5% and 8% wt of MWCNTs) the sample with 5% proved to have the best thermo-conductive properties. With this formulation, when DC current through the monofilament is passed, the shape memory effect can be thermally stimulated by bringing higher temperatures ($T=43\text{ }^{\circ}\text{C}$) to the glass transition temperature of the composite material ($T_g=35^{\circ}\text{C}$).

Finally, the SMPU monofilament was applied in Additive Manufacturing processes, using 3D printing techniques. The collaboration with the Advanced Manufacturing Systems unit of EURECAT Cerdanyola was really important to achieve good results. In addition, it was also possible to print the first 3D objects with shape memory effect with a monofilament of SMPU previously manufactured by extrusion.

AGRADECIMIENTOS

Antes de empezar me gustaría mostrar mi mas sincero agradecimiento a las personas que con su ayuda han hecho posible la consecución de este proyecto final de master.

En primer lugar, agradecer la confianza depositada en mí al Centro Tecnológico de Cataluña, Eurecat. Se agradece al proyecto interno de investigación del centro, TexMemV2, su trabajo para la contratación de personal y la ayuda financiera para la realización de este trabajo.

Especialmente a la Sr^a Virginia García, Unit Manager de la Unidad de Functional Textiles y al Dr. Petar Jovančić quienes depositaron en mi su entera confianza para llevar a cabo el desarrollo de este proyecto interno de investigación. Gracias a ellos he podido disfrutar de una grata experiencia laboral y ampliar mis conocimientos en el campo de los materiales poliméricos.

Así mismo considero necesario mencionar el buen ambiente de trabajo vivido durante este periodo de seis meses, fruto de las grandes personas y profesionales que componen las distintas sedes de EURECAT, especial mención a las sedes de EURECAT Mataró, EURECAT Canet y EURECAT Cerdanyola.

No puedo olvidarme tampoco de los profesores que durante estos años de Master me han transmitido sus conocimientos en el campo de los materiales colaborando así en mi formación profesional.

Agradecer el apoyo prestado durante este largo camino a mis seres queridos y sin el que me hubiera sido difícil en ocasiones seguir adelante. Quisiera hacer una mención especial a mis padres y abuelos, los cuales son un gran referente para mí. Sin olvidarme tampoco de mi hermana y mi pareja, por su paciencia.

Por último dedicar unas últimas palabras a mi abuelo Jesús. Vine a Barcelona para estudiar este Máster y tú ya no estabas. Sé que estarías orgulloso, así que esto va por ti.

LAURA HIDALGO BARRIENDO

SUMARIO

• RESUMEN	3
• ABSTRACT	5
• AGRADECIMIENTOS	7
• GLOSARIO	11
1. INTRODUCCIÓN A LOS OBJETIVOS	13
A. Objetivo general del proyecto	14
B. Objetivos específicos del proyecto	15
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	15
A. Materiales con memoria de forma	15
B. Polímeros con memoria de forma	18
C. Historia y tipos de tecnologías de fabricación aditiva	23
3. MATERIALES UTILIZADOS EN PARTE EXPERIMENTAL	29
A. Historia y definición del Poliuretano	29
B. Poliuretano con memoria de forma	31
C. Nanotubos de carbono y Efecto Joule	33
4. FORMULACIONES Y PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN	37
A. Preparación de los Compounds(SMPU/MWCNTs)	37
B. Extrusión y calandrado de monofilamentos	41
5. APLICACIÓN EN ADDITIVE MANUFACTURING	46
A. Descripción de las etapas para impresión en 3D	46
B. Pruebas experimentales	48
C. Diseño de los prototipos	50
D. Condiciones experimentales para la fabricación de objetos	53
6. MÉTODOS ANALÍTICOS	57
A. Caracterización térmica y físico-química	57
B. Caracterización mecánica	64
C. Caracterización termo-eléctrica	66
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
A. Extrusión de monofilamentos	67
B. Comportamiento térmico y físico-químico	69
C. Comportamiento mecánico	79
D. Comportamiento termo-eléctrico	84
8. CONCLUSIONES	88
• BIBLIOGRAFÍA	91
• BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA	93
• LISTADO DE FIGURAS	94
• LISTADO DE TABLAS	96
• ANEXOS	97

GLOSARIO

SMP	Polímero con memoria de forma
SMA	Aleaciones con memoria de forma
TPU	Poliuretano termoplástico
SMPU	Poliuretano con memoria de forma
CNTs	Nanotubos de carbono
MWCNTs	Multi-Wall nanotubos de carbono
NiTi	Nitinol
ABS	Acrilonitrilo butadieno estireno
PLA	Ácido poliláctico
PS	Poliestireno
AM	Fabricación aditiva
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
TGA	Análisis Termogravimétrico
MFI	Medidor de índice de fluidez
IR	Espectroscopía infrarroja
Tg	Temperatura de transición vítrea
Tm	Temperatura de fusión
Ttrans	Temperatura de transición o activación
FFF	Fabricación por filamento fundido
FDM ó FFF	Módulo de fusión por deposición
SLA	Estéreo-litografía
DLP	Procesamiento digital de la luz
SLS	Sinterización por láser
SLM	Fusión selectiva por láser
EBM	Fusión selectiva por haz de electrones
RPM	Revoluciones por minuto

1. INTRODUCCIÓN A LOS OBJETIVOS

Los polímeros son macromoléculas, generalmente orgánicas, formadas por la unión mediante enlaces covalentes de una o más unidades simples llamadas monómeros. Estos forman largas cadenas que se unen entre sí por fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno o interacciones hidrofóbicas.

Dentro de los materiales poliméricos podemos encontrar dos grandes grupos: los de origen natural como el almidón, la celulosa y la seda, mientras que por otro lado tenemos los polímeros sintéticos como el nailon, polietileno y baquelita. Estos a su vez se pueden dividir en dos grandes grupos, uno en el que se incluyen un grupo de plásticos, pero que por su bajo precio relativo y sus buenas propiedades se consumen en grandes cantidades, “Commodity plastics” y otro constituido por un numeroso grupo de productos de alto precio, pequeño consumo, pero de importantes aplicaciones específicas conocidos como “Plásticos de Ingeniería”.

En el presente estudio se utiliza un polímero de origen sintético, un poliuretano termoplástico, clasificado dentro del grupo de los “Plásticos de Ingeniería”. Al tratarse de un termoplástico no estamos hablando de un material convencional, pudiendo ser clasificado también como un polímero especial, dentro de los materiales conocidos como “Smarts Materials”.

Se entiende por material avanzado (Smart Material) todo aquel que posee una o más propiedades que pueden ser modificadas significativamente de manera controlada por un estímulo externo tales como tensión mecánica, temperatura, humedad, pH o campos eléctricos o magnéticos de manera reversible (Figura 1).



Figura 1. Esquema de los posibles mecanismos que pueden estimular el efecto de memoria de forma [1]

El polímero utilizado pertenece al grupo de materiales con efecto térmico de memoria. Estos tienen la capacidad de cambiar su forma o deformarse de forma controlada al alcanzar cierta temperatura. En este punto hay que entender que el efecto de memoria de forma no es meramente exclusivo de los materiales solamente. Depende de otros parámetros como estructura, morfología y procesado.

Existen materiales metálicos, cerámicos, poliméricos y compuestos con memoria de forma. Entre los más utilizados actualmente se encuentran las aleaciones cuya memoria de forma se basa en la existencia de dos fases cristalinas estables: la fase austenítica a alta temperatura y la fase martensítica a baja temperatura. Sin embargo, las aleaciones con memoria de forma poseen algunas características que limitan sus posibles aplicaciones, como son su alto coste, difícil procesabilidad y bajo límite de deformación reversible (mantienen las propiedades de memoria de forma hasta deformaciones del 10% como mucho). A diferencia de estas, los polímeros con memoria de forma son una alternativa con numerosas ventajas, como su alta deformación elástica (deformaciones reversibles mayores del 200%), bajo coste y baja densidad.

El material empleado en este estudio es un polímero termoplástico con memoria de forma tipo poliuretano (SMPU). Este tipo de materiales se deforman a una forma temporal y vuelven a su forma original por estímulos ambientales externos. Sufren un cambio estructural a una cierta temperatura llamada temperatura de transición molecular (T_{trans}). Esta temperatura de transición se encuentra en un rango de temperaturas entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión.

Concretamente el material que hemos utilizado es un material de este tipo, sensible a la temperatura, y en el que la temperatura de transición se corresponde con la temperatura de transición vítrea del material (T_g). Se trabajó con dos grados de SMPU distintos, con temperaturas de transición vítrea de 45°C y 65°C respectivamente.

A. Objetivo general del proyecto

El presente proyecto tiene como objetivo principal la formulación, caracterización y obtención por extrusión de un material compuesto polimérico con memoria de forma tipo poliuretano (SMPU). Este material fue también aditivado con nanotubos de carbono (MWCNTs) para conseguir un material con propiedades avanzadas.

Con la adición de nanotubos de carbono se pretende disponer de un monofilamento compuesto que sea eléctricamente conductivo de manera que el estímulo externo pueda ser modulado por el calor generado mediante el paso de una corriente eléctrica a través del monofilamento.

Existe un interés en la fabricación de este material compuesto termo-eléctrico en forma de monofilamento para su posterior aplicación en tejidos inteligentes, ya dado que esto permitiría innovar y aportar cierto valor añadido a las aplicaciones de un sector industrial tan importante como es el sector textil.

Es también otro objetivo transformar estos monofilamentos en objetos mediante procesos de fabricación aditiva (AM) por impresión 3D.

Disponer de estos materiales nos permitiría fabricar objetos diseñados a la carta con memoria de forma utilizando sistemas de impresión en 3D.

B. Objetivos específicos del proyecto

- Fabricación de monofilamentos a partir de la granza de polímero SMPU en una extrusora monohusillo escala laboratorio.
- Preparar compounds de SMPU/MWCNTs con extrusora doble husillo en planta piloto.
- Fabricación de monofilamentos a partir de los compounds en una extrusora monohusillo escala laboratorio en planta piloto.
- Caracterización de los monofilamentos térmicamente y químicamente mediante ensayos DSC, TGA, MVR e IR respectivamente.
- Evaluación de las propiedades mecánicas de los monofilamentos mediante ensayos de tracción uniaxial.
- Aplicación final del material obtenido en procesos de fabricación aditiva (AM).

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A. Materiales con memoria de forma

Los materiales con memoria de forma son una clase de materiales muy prometedora para muchas aplicaciones industriales.

El uso de aleaciones con memoria de forma (SMA) en ciertas aplicaciones es ya un hecho. Algunos ejemplos en los que este tipo de material ha sido ya empleado son: sector automotriz, químico, construcción y electrónico, así como en aplicaciones médicas tales como prótesis, conectores tisulares y stents cardiovasculares.

El estudio de estos materiales ha sido constante a lo largo de mucho tiempo y se ha trabajado en diversos campos de investigación con el fin de explotar todo su potencial, sobretudo en el campo de aplicaciones biomédicas.

Dado que los materiales convencionales no exhiben propiedades relacionadas con la memoria de forma o superelasticidad, los SMA entraron en uso debido precisamente a estas dos propiedades. Junto a su buena resistencia a la fatiga, al desgaste y a su buena biocompatibilidad, los SMA ofrecen numerosas posibilidades en el diseño de nuevos dispositivos biomédicos.

Gracias a sus propiedades no convencionales, estas aleaciones han hecho posible una serie de avances tecnológicos. Por ejemplo, el Nitinol (NiTi) es ampliamente utilizado para la fabricación de dispositivos quirúrgicos e implantes debido a su biocompatibilidad. Las aleaciones de Cu-Zn-Al se usan a menudo para aplicaciones no médicas como resultado de su conductividad térmica y eléctrica, además de su buena ductilidad.

A pesar de que se han logrado grandes progresos en aplicaciones prácticas para los SMA, todavía existen muchos problemas por resolver. En primer lugar, todas las potenciales aplicaciones deben cumplir con requisitos funcionales muy estrictos, especialmente en aplicaciones médicas.

Más aún, todas las aplicaciones médicas tales como implantes humanos deben ser biocompatibles, biofuncionales y biodurables a corto, medio y largo plazo, dependiendo de la aplicación. A día de hoy ningún estudio ha demostrado científicamente que los dispositivos biomédicos fabricados con NiTi sean completamente seguros y sigan funcionando después de una implantación a largo plazo. [2]

El impacto del uso a largo plazo de SMA en el cuerpo humano y en la salud del paciente sigue siendo un tema objeto de estudio y de avances constantes en la investigación. Es necesario comprender su naturaleza superficial, adaptar sus propiedades y desarrollar tratamientos superficiales o recubrimientos específicos con el fin de proteger al ser humano de cualquier posible contaminación tóxica o con el de biocompatibilizar el material con el cuerpo humano tras el implante del mismo.

Debido a los problemas ocasionados con el uso de SMA, se están desarrollando otros nuevos materiales como por ejemplo los polímeros con memoria de forma, (SMP) para reemplazar o reducir el uso de los SMA, en parte porque los polímeros son ligeros, tiene una mayor capacidad de recuperación de forma, son fáciles de manipular y son más económicos que los SMA.

Otras ventajas de los polímeros con memoria de forma (SMP) frente a las aleaciones con memoria de forma (SMA) depende principalmente de sus propiedades intrínsecas tales como menor densidad y procesamiento más fácil. A continuación en la Tabla 1 se enumeran las propiedades principales comparadas entre una aleación con memoria de forma y un polímero con memoria de forma. Comparando ambos materiales se observa que propiedades difieren considerablemente, y entre ellas nos encontramos como que la densidad para los SMA es seis veces mayor que la de los SMP. [3]

Otra propiedad muy interesante sería evaluar la deformación que puede llegar a alcanzar el material y cuanta de esta es posible recuperar. De los datos que se observan en la Tabla 2, tal vez el más relevante sea el de la deformación recuperable (%). Para las aleaciones con memoria de forma (SMA) los valores de deformación están entre un 6%-10% mientras que para los polímeros con memoria de forma (SMP) se pueden llegar a alcanzar valores de 250%.

Tabla 1. Comparativa entre las características de los SMP vs SMA [3]

Propiedades	SMP	SMA
Densidad (g/cm ³)	0.9 – 1.1	6.0 – 8.0
Módulo a T<Ttran (Gpa)	0.01 – 3	83 (NiTi)
Módulo a T>Ttran (Gpa)	(0.1-10)*10 ⁻³	28 – 41
Deformación recuperable (%)	250 – 280	6.0 – 10
Temperatura de recuperación (°C)	-10 – 100	-10 – 100
Fuerza requerida para la deformación (Mpa)	1.0 – 3.0	50 – 200
Fuerza de recuperación (Mpa)	1.0 – 3.1	150 – 300
Velocidad de recuperación	< 1s – varios	< 1s

Tabla 2. Comparación entre las propiedades principales del NiTi (SMA) vs PS (SMP)[4]

Propiedades	SMP PS	SMA NiTi
Ts (°C)	62	40 – 100
Tensión (%)	50 – 100	8
Fuerza (Mpa)	2.0 – 10	100
Módulo de Young > Ts, (Gpa)	1.24	83
Módulo de Young < Ts, (Mpa)	2.0 – 10	28 – 41
Coeficiente de Poisson	0.30	0.33
Densidad (g/cm ³)	0.92	6.45

Entre las principales ventajas de los polímeros con memoria de forma con respecto a las aleaciones con memoria de forma destacan: [3]

- Son materiales que tienen la capacidad de cambiar la geometría de una forma inicial deformada, a otra predeterminada durante su proceso de fabricación.
- Son más económicos que las aleaciones con memoria de forma.
- Se pueden emplear diversos aditivos para la modificación “a la carta” de sus propiedades buscando una mejor adaptación de las mismas a la aplicación final.
- Su procesamiento también es más sencillo y permite el empleo de “Tecnologías de Prototipado Rápido”, lo que acelera la obtención de dispositivos.
- Permite la obtención de geometrías más complejas que las basadas en aleaciones con memoria de forma.

B. Polímeros con memoria de forma

Los polímeros con memoria de forma se desarrollaron por primera vez en Japón en el año 1984 y seguidamente fueron introducidos en Estados Unidos, extendiéndose después al resto del mundo.

Estos polímeros tienen propiedades análogas a las aleaciones con memoria de forma, dado que son capaces de recordar su forma original. No obstante, el mecanismo por el que se produce dicho efecto difiere del mecanismo involucrado en el caso de las aleaciones metálicas.

Algunos de estos materiales pueden ser estimulados por la temperatura, el pH, los productos químicos y la luz, entre otros. Se definen como materiales con capacidad de detectar y responder a estímulos externos de una manera predeterminada. Dependiendo de la estructura y composición del polímero existen diferentes mecanismos de inducción del efecto (inducción térmica, química o foto-inducida).

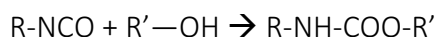
De todos ellos el efecto termo-inducido es el más común. En estos casos, al igual que para las aleaciones, el efecto se basa en los cambios mecánicos que puede sufrir el material cuando es sometido a procesos de calentamiento y enfriamiento. Sucede que por encima o debajo de una cierta temperatura de transición o activación (T_{trans}) las cadenas poliméricas sufren alteraciones moleculares de forma localizada que, a nivel macroscópico, se traducen en variaciones físicas de estos materiales.

De entre los materiales poliméricos los más adecuados, por sus características, para este tipo de aplicaciones pueden ser tanto resinas vinílicas, epoxídicas o acrílicas como los poliuretanos. Los poliuretanos termoplásticos son por su composición química y por su versatilidad, en cuanto a las diferentes composiciones de estos se refiere, los materiales que presentan mejores posibilidades y prestaciones para este tipo de aplicaciones y usos.

El hecho de que los poliuretanos estén formados por reacciones de polimerización de tres monómeros distintos hace que estos materiales puedan ser adaptados por formulación a un gran número de prestaciones y aplicaciones. Los tres componentes básicos: [5]

- Un di-isocianato (NCO-R-NCO)
- Una cadena corta diol (OH-R'-OH)
- Una cadena larga de diol (OH- - - - -OH)

La reacción de formación del grupo uretano supone la interacción entre un isocianato y un diol del tipo:



En esta reacción pueden intervenir distintos tipos de dioles, permitiendo así la construcción de cadenas moleculares compuestas por bloques diferentes. Estos bloques pueden alternarse en disposiciones y cantidades diferentes dentro de una molécula, formando así copolímeros de bloque. Los segmentos moleculares pueden clasificarse en dos tipos (Figura 2);

- Segmentos duros

Estos segmentos están formados por la reacción de un di-ioscianato y una cadena corta de diol. Tienen una gran densidad de grupos uretanos de alta polaridad y por esta razón son rígidos a temperatura ambiente.

- Segmentos blandos

Estos segmentos están formados por la reacción del di-ioscianato y la cadena larga de diol. Tienen una baja polaridad y la densidad de grupos uretanos y por lo tanto son flexibles a temperatura ambiente.

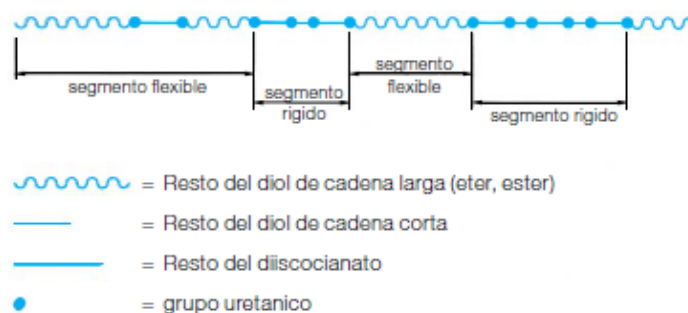


Figura 2. Representación gráfica del segmento duro y blando de un TPU [5]

La polaridad de segmentos duros produce una fuerte atracción entre ellos, lo que provoca un alto grado de agregación y el orden en esta fase, formando áreas cristalinas o pseudo-cristalinas situadas dentro de una matriz polimérica.

Las áreas cristalinas o pseudo-cristalinas actúan como una reticulación física, mientras que las cadenas flexibles aportan la elasticidad a estos materiales. En función de la distribución de cada uno de estos componentes a lo largo de las cadenas poliméricas es posible modular el comportamiento mecánico de estos materiales. Los altos niveles de elasticidad de los poliuretanos son debidos principalmente a la forma en que las cadenas flexibles facilitan su elongación.

En términos de estructura química los poliuretanos con memoria de forma (SMPU), pueden ser considerados como copolímeros de bloques lineales segregados en fases que tienen un segmento duro y un segmento blando. El segmento duro actúa como la fase congelada y el segmento blando actúa como la fase reversible. La transformación de fase reversible del segmento blando es la responsable del efecto de memoria de forma.

Centrándonos en el efecto de memoria de forma en polímeros, la mayoría se basan en la existencia de fases separadas relacionadas con la estructura polimérica en espiral, enlaces cruzados o enlaces de hidrógeno. Las cadenas tienden a regresar a la configuración en espiral aleatoria, a menos que estén restringidas por enlaces permanentes o temporales.

La transformación de memoria de forma depende del mecanismo por el cual las moléculas de polímero se transponen entre las conformaciones enredadas constreñidas o aleatorias. Haciendo uso de este cambio, el efecto de memoria de forma es susceptible de poder ser diseñado.

Los polímeros con memoria de forma se procesan por métodos convencionales para tener una forma permanente después de ser sometidos a un proceso de transformación dimensional durante la fabricación del producto en cuestión. Esta forma permanente se almacena en el sistema macromolecular. Ahora bien, cuando el polímero es sometido a alteraciones, térmicas, por ejemplo, puede llegar a asumir diferentes formas temporales. Estas formas pueden ser reconducidas a su estado original cuando el polímero es activado de nuevo al alcanzar la temperatura de transición.

En el caso de los poliuretanos, el hecho de que tengan componentes diferentes en su cadena molecular, permite que estos materiales muestren diferentes tipos de respuestas en función de la idiosincrasia de cada componente molecular. Así la fase correspondiente a la transición polimérica más elevada actúa como la reticulación física responsable de la forma permanente. El segundo componente actúa como un “interruptor molecular” y ayuda a congelar las formas temporales por debajo de la temperatura de transición, ya sea con la temperatura de transición vítrea o con la temperatura de fusión. Las reticulaciones químicas también pueden usarse en polímeros de memoria de forma elastomérica, en lugar de reticulaciones físicas.

Por lo tanto, se pueden conseguir formas temporales por encima de una temperatura de transición manteniendo estas congeladas, y siempre y cuando no se supere la temperatura de transición, mientras que la forma permanente puede recuperarse de nuevo calentando por encima de su temperatura de activación.

Cuando el SMP se calienta por encima del punto de fusión o temperatura de transición vítrea del segmento duro, el material puede ser modificado. Esta forma original se puede memorizar enfriando el SMP por debajo del punto de fusión o temperatura de transición vítrea del segmento duro. Cuando el SMP deformado se enfría por debajo del punto de fusión o temperatura de transición vítrea del segmento blando en el que se deforma la forma, se fija la forma temporal. En esta etapa la tensión y deformación son absorbidas por el segmento blando. La forma original se recupera calentando el material por encima del punto de fusión o temperatura de transición vítrea del segmento blando. Así se alivian las tensiones y las deformaciones y así el material recupera su forma original.

A continuación se muestra un breve esquema de todo lo descrito anteriormente de forma breve y sintetizada. El proceso de fijación de forma, deformación y recuperación de forma se ilustran en la Figura 3. Dicha figura describe el ciclo termomecánico que tiene lugar:[6]

1. Los pellets del polímero se calientan por encima de la temperatura de fusión T_m haciendo que el polímero funda. Esto se denomina la primera forma sintética.
2. El polímero se enfría y se produce la cristalización, teniendo así la forma primaria (forma predeterminada). Esta es la forma fija a la que regresará el polímero cuando tenga lugar un cambio de temperatura.
3. El polímero se calienta a la temperatura de transición T_{trans} , junto con la aplicación de una fuerza externa, el polímero pasará a una forma secundaria.
4. La fuerza externa del paso 3 se sigue aplicando sobre el copolímero pero la temperatura se reduce hasta que se alcanza una forma temporal.
5. Una vez que el copolímero se calienta por encima del T_{trans} , vuelve a la forma primaria. Se habrá completado así un ciclo térmico-mecánico del efecto de memoria de forma.

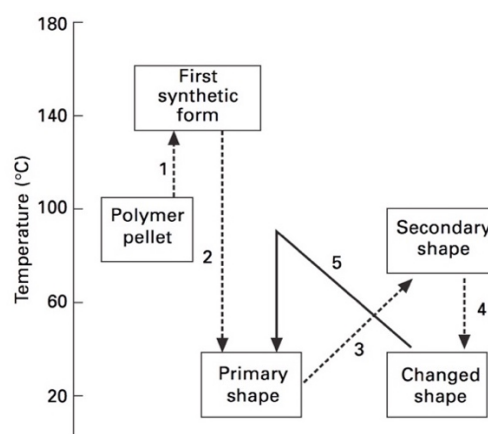


Figura 3. Fijación y recuperación de la forma de un polímero con memoria de forma [6]

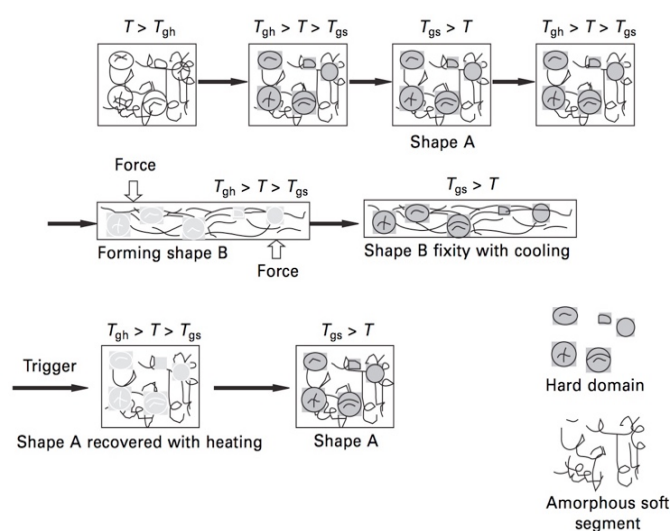


Figura 4. Representación esquemática del mecanismo molecular del efecto de memoria de forma inducido térmicamente para un SMP con $T_{trans} = T_g$ [6]

El mecanismo molecular de programación de la forma temporal (Shape B) y recuperación de la forma permanente (Shape A) se muestra esquemáticamente en la Figura 4 para un copolímero, como ejemplo de un poliuretano con memoria de forma.[6]

La forma A predeterminada de un SMPU se logra calentando el polímero a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea del segmento duro (T_{gh}), junto con una fuerza externa aplicada para deformarla o transformarla en una forma diferente.

Después de un proceso de enfriamiento, a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del segmento blando (T_{gs}), el SPMU adopta la forma A después del proceso de cristalización.

El polímero permanece en esta forma hasta que su temperatura es superior a T_{trans} de los “switching segments”. Estos segmentos son flexibles, de modo que ellos y el polímero en su conjunto pueden ser deformados elásticamente. La forma deformada temporal se fija por enfriamiento por debajo de T_{trans} . Si el polímero se calienta de nuevo cuando $T > T_{gs}$, se recupera la forma A.

Es por esto por lo que los polímeros con memoria de forma (SMP) son conocidos como “smarts materials” (materiales inteligentes), dado que presentan una respuesta ante un estímulo.

Concretamente, los SMP presentan una capacidad dual, esta consiste en que bajo un estímulo externo apropiado como calor, humedad, comportamiento magnético o eléctrico se produce una respuesta. Por ejemplo, la respuesta térmica del SMPU consiste en el cambio de forma a una forma temporal o una forma permanente cuando la temperatura alcanzada es superior a la temperatura de transición (T_g). Este comportamiento proviene de la estructura química obtenida durante el proceso de síntesis del polímero.

En este caso, al igual que para las aleaciones, el efecto se basa en procesos de calentamiento y enfriamiento del material por encima o debajo de una cierta temperatura de transición o activación (T_{trans}). Al calentar estos materiales por encima de su temperatura de activación (T_{trans}), se obtiene un cambio radical del de la parte de polímero rígida a un estado elástico, que permite deformaciones de hasta el 200%.

El ciclo de memoria de forma puede repetirse numerosas veces sin degradación química del polímero y se pueden formular diferentes materiales con temperatura de activación entre 30°C hasta 260°C, según la aplicación deseada.

Las aplicaciones de los SMP y sus compuestos despiertan mucho interés. Dentro de estas aplicaciones podemos encontrar estructuras desplegadas, estructuras morfológicas, biomateriales, tejidos y telas inteligentes, espumas SMP, y sistemas compuestos auto-reparables.

C. Historia y tipos de tecnologías de fabricación aditiva [7]

La fabricación aditiva es un proceso de reciente desarrollo que puede llegar a permitir dar un salto en innovación y transformación de productos de uso cotidiano incluyendo la personalización del producto final por parte del cliente.

Actualmente sectores tradicionales como el sector del juguete, textil o calzado buscan introducir la impresión 3D para mejorar sus procesos de fabricación y acercarse a las tendencias del mercado, donde el cliente final busca personalizar sus productos.

Así, las tecnologías de fabricación aditiva y en especial la tecnología de fabricación por filamento fundido (FFF) o conocida popularmente como impresión 3D permiten la fabricación de una pieza sin limitaciones de diseño a partir de la construcción por impresión capa a capa del modelo establecido.

La impresión 3D es un proceso de fabricación aditivo que crea un objeto físico a partir de un diseño digital. Hay diferentes tecnologías de impresión 3D y materiales con los que puedes imprimir, pero todos se basan en el mismo principio: un modelo digital se convierte en un objeto físico tridimensional sólido mediante la deposición del material capa sobre capa.

A continuación se describirán de manera muy breve los distintos tipos de tecnologías existentes, con el fin de entender y conocer cómo trabajan estos procesos de manera general. Comenzaremos por el modelo de fusión por deposición, técnica utilizada en este proyecto para imprimir los primeros prototipos, que serán explicados más adelante.

- Modelo de fusión por deposición:

El proceso de impresión FDM (Figura 5) comienza con un filamento de material sólido. Esta línea de filamento se guía desde un carrete unido a la impresora 3D hasta una boquilla de extrusión que se encuentra en el interior de la impresora 3D. Esta boquilla será la encargada de fundir el material.

Una vez fundido, el material puede ser extruido sobre una trayectoria específica y predeterminada creada por el software en el ordenador. El material es extruido como una capa del objeto, instantáneamente se enfría y se solidifica proporcionando la base para la siguiente capa de material.

Esta tecnología es la más económica del mercado y ofrece una amplia variedad de materiales, siendo los más comunes ABS y PLA. También se pueden incluir otro tipo de materiales como carbono, bronce y madera.

FDM es una gran opción para el prototipado rápido y de bajo coste y se puede utilizar para una amplia variedad de aplicaciones. Las innovaciones más recientes en la impresión FDM 3D incluyen la capacidad de fabricar productos finales funcionales con electrónica incorporada y partes mecánicas, como es el caso de los drones.

Debido a algunas limitaciones de diseño y de material, la impresión FDM 3D no se recomienda para diseños más complejos.

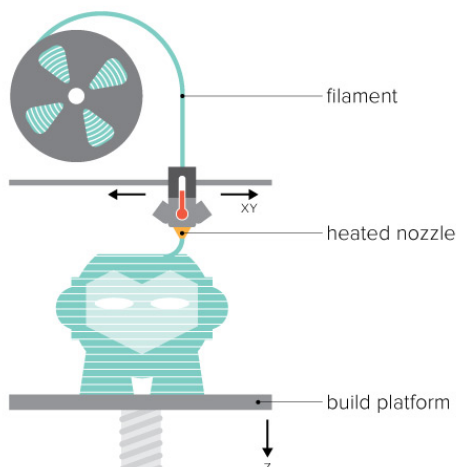


Figura 5. Esquema de la tecnología FDM [7]

- Estereolitografía y procesamiento vía luz digital:

Tanto la estereolitografía (SLA) (Figura 6) como el procesamiento digital de la luz (DLP) crean objetos impresos en 3D a partir de una resina líquida (fotopolímera) usando una fuente de luz para solidificar el material líquido.

Estas impresoras, SLA y DLP 3D producen piezas de alta precisión con acabados superficiales lisos y se usan comúnmente para esculturas, moldes de joyas y prototipos muy detallados. Debido a su tamaño relativamente pequeño, no se recomiendan para imprimir objetos grandes.

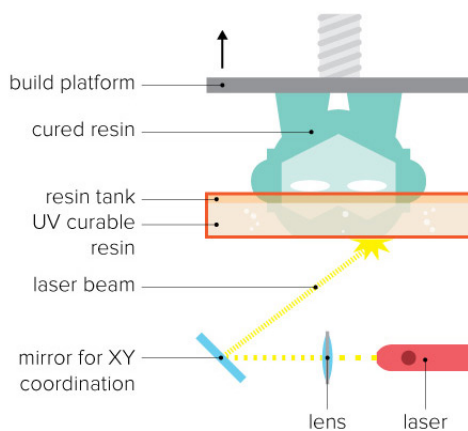


Figura 6. Esquema de la tecnología SLA [7]

- Sinterización láser selectiva:

Esta técnica SLS, utiliza un láser para fundir y solidificar capas de material en polvo en objetos terminados (Figura 7).

Cuando comienza el proceso de impresión, un láser mapea la primera capa del objeto en el polvo, que se funde selectivamente – o sinteriza – el material. Una vez que se ha solidificado una capa, el lecho de impresión se mueve hacia abajo ligeramente cuando el otro lecho que contiene el polvo se mueve hacia arriba; y un rodillo extiende una nueva capa de polvo encima del objeto.

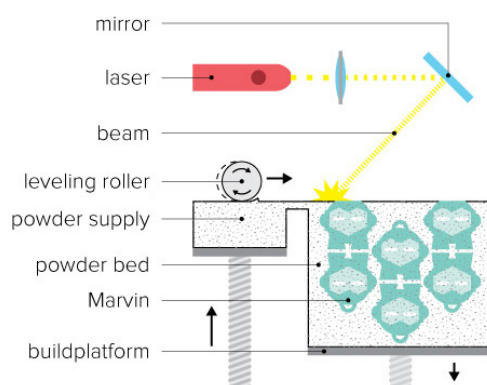


Figura 7. Esquema de la tecnología SLD [7]

- Impresión de Metales:

Durante el proceso de impresión, la máquina distribuye una capa de polvo metálico sobre una plataforma de construcción, que se funde mediante un láser (SLM) (Figura 8) o un haz de electrones (EBM) (Figura 9). La plataforma de construcción se baja entonces, se recubre con una nueva capa de polvo de metal en la parte superior y se repite el proceso hasta que el objeto está completamente formado.

Tanto el SLM como el EBM requieren estructuras de soporte, que anclan el objeto y las estructuras sobresalientes a la plataforma de construcción y permiten la transferencia de calor lejos del polvo fundido. Además, SLM se lleva a cabo en un ambiente de bajo oxígeno y EBM en vacío, con el fin de reducir las tensiones térmicas y evitar deformaciones.

SLM y EBM han evolucionado a una etapa en la que estas impresiones son comparables a las piezas tradicionalmente fabricadas en términos de composición química, propiedades mecánicas (estática y fatiga), así como en la microestructura.

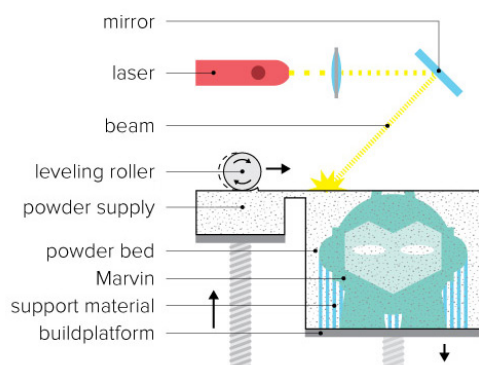


Figura 8. Esquema de la tecnología SLM [7]

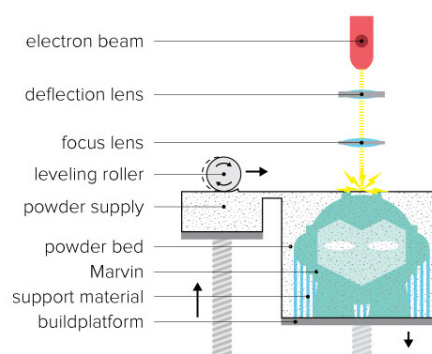


Figura 9. Esquema de la tecnología EBM [7]

Entre las ventajas que podemos encontrar, las impresoras 3D son por lo general más rápidas, más baratas y más fáciles de usar que otras tecnologías de fabricación. A tener en cuenta que, como cualquier proceso industrial, están sometidas a un compromiso entre su precio de adquisición y la tolerancia en las medidas de los objetos producidos.

Estas impresoras ofrecen a los desarrolladores del producto la capacidad para imprimir partes y montajes hechos de diferentes materiales con diferentes propiedades físicas y mecánicas, a menudo con un simple proceso de ensamble. Este método de fabricación puede incluso ofrecer modelos que pueden servir como prototipos de producto.

Aunque la impresión en 3D es comúnmente considerada como un nuevo concepto “futurista”, en realidad ha existido desde hace más de 30 años. Se puede decir que la impresión en 3D empezó en los 80s, cuando Chuck Hull patentó su sistema en los Estados Unidos con número de patente US4575330 y bajo el título “Aparato para la producción de objetos tridimensionales por estéreo-litografía” presentada el 8 de agosto de 1984. En la patente se definió la estereolitografía como un método para hacer objetos sólidos mediante la sucesiva impresión de capas delgadas del material curable ultravioleta una encima de la otra. En la Figura 10 se muestra la primera impresora creada por Chuck Hull.

En 1986 creó la empresa 3D Systems y otras le siguieron los años siguientes, de forma que en 1987 el prototipado rápido (Rapid Prototyping) ya era una realidad comercial. En 1990 se empieza a aplicar la fabricación aditiva para obtener patrones de fundición (Rapid Casting); en 1995, para obtener herramientas de producción, especialmente moldes de inyección (Rapid Tooling), y en el 2000, para obtener piezas de producción (Rapid Manufacturing).

A partir de aquí, el desarrollo ha sido muy rápido, gracias también a la expiración de diferentes patentes: si entre 1984 y 2011 se vendieron en el mundo 45.000 impresoras 3D, en 2012 se vendieron el mismo número en aproximadamente un año.



Figura 10. Primera impresora 3D creada por Chuck Hull en 1984

La tecnología de la impresión 3D hace pues 30 años que existe, pero se ha difundido ampliamente en los últimos cinco años por diferentes causas, entre ellas; la disponibilidad de nuevos materiales para usar con mayores funcionalidades y prestaciones, el vencimiento de las patentes que protegían algunas tecnologías de fabricación aditiva. Esto permitió la entrada en el mercado de universidades y empresas pequeñas fabricando y comercializando impresoras económicamente muy asequibles.

Para entender más a fondo esta tecnología a continuación se enumeran una serie de ventajas y desventajas sobre este método de fabricación:

1. Fabricación de diseños complejos: la impresión 3D permite a los diseñadores crear formas y partes complejas, muchas de las cuales no pueden ser producidas por métodos de fabricación convencionales.
2. Personalizar todas y cada una de las piezas: la impresión 3D permite una fácil personalización; sólo se necesita cambiar el diseño digitalmente para realizar cambios sin herramientas adicionales u otro costoso proceso de fabricación requerido para obtener el producto final.
3. No hay necesidad de herramientas o moldes: cuando se trata de fundición de metales o de moldeo por inyección, cada parte de cada producto requiere un nuevo molde. Como alternativa, dado que la impresión en 3D es un proceso de “herramienta única”, no es necesario cambiar ningún aspecto del proceso.
4. Elevada rapidez y fabricación de prototipos: dado que no hay herramientas caras necesarias para crear objetos a través de la impresión 3D, es particularmente un método rentable para los diseñadores o empresarios que buscan hacer pruebas de mercado o pequeñas producciones.
5. Menor desaprovechamiento: la impresión 3D es un proceso aditivo; se crea un objeto de materia prima capa por capa. Naturalmente, cuando un objeto se fabrica de esta manera, sólo se utiliza el material que se necesita para crear este objeto y en algunos casos un material de aporte. En muchas ocasiones la mayoría de los materiales utilizados se pueden reciclar y reutilizar.

Como posibles limitaciones tendríamos:

1. Coste elevado para grandes series de producción: a pesar de todos los beneficios de la fabricación a través de métodos aditivos, la impresión 3D aún no es competitiva con los procesos de fabricación convencionales cuando se trata de grandes series de producción.
2. Menos opciones de materiales, colores y acabados: a pesar de que hay numerosos materiales de impresión 3D disponibles hoy en día (la mayoría de los cuales son plásticos y metales) las opciones son todavía limitadas en comparación con los materiales de los productos convencionales, colores y acabados. Sin embargo, este campo se está ampliando rápidamente y así, el número de materiales disponibles para impresión 3D está creciendo rápidamente cada año.
3. Fuerza y resistencia limitadas: en algunas tecnologías de impresión 3D, la fuerza de la pieza no es uniforme debido al proceso de fabricación capa por capa. Como tal, las piezas que han sido impresas en 3D son a menudo más débiles que sus homólogas fabricadas tradicionalmente. Dependiendo de la impresora utilizada se pueden obtener distintas propiedades mecánicas para una misma pieza.
4. Menor precisión: aunque es posible que no seamos capaces de imprimir objetos 3D que tengan tolerancias muy pequeñas, la impresión 3D sigue siendo un método muy capaz de crear objetos con una precisión de alrededor de 20-100 micras.

3. MATERIALES

A. Historia y definición del Poliuretano

Los poliuretanos fueron inventados en la década de 1930 por el *Dr. Otto Bayer* (1902-1982). Existen distintos tipos (grados) de poliuretanos que presentan grandes diferencias en cuanto a apariencia y tacto. Se utilizan en una amplia gama de productos, desde recubrimientos y adhesivos a suelas para calzado, colchones y aislante en forma de espuma. No obstante, la química de cada uno de ellos es básicamente la misma. [5]

En 1937, realizando pruebas de laboratorio en las que se trataba de formular un componente químico con las propiedades del pegamento, se descubre la espuma de poliuretano; aunque no fue, sino en los años 50 cuando se desarrollaron e industrializaron de un modo científico.

La producción de poliuretano a escala industrial no se inició hasta 1952. Entonces salían de la fábrica de Bayer en Leverkusen unas 100 toneladas de materias primas de poliuretano al año. Hoy en día se estima el consumo mundial de poliuretano esta alrededor de siete millones de toneladas anuales.

El hecho de que Bayer diera al fin con la espuma de poliuretano fue debido más a la casualidad y una serie de ensayos bastante fallidos. Si no era posible obtener fibras para tejer bandas sintéticas, se quería elaborar al menos masas moldeables a base de las creaciones macromoleculares. Pero las muestras presentadas de mezclas moldeables de poli-éster y di-isocianatos tenían una alta cantidad de burbujas. Al buscarse las causas del revés, se descubrió que la disociación del dióxido carbónico daba lugar a la formación no deseada de burbujas en la masa. Agregándole a la masa porciones de agua dosificadas con exactitud era posible provocar de forma controlada la formación de burbujas definidas en la sustancia base. Ese fue el origen, pues, de la espuma de poliuretano.

Desarrollado por primera vez en 1937, este polímero versátil es suave y procesable cuando se calienta, duro cuando es enfriado y capaz de ser reprocesado múltiples veces sin perder la integridad estructural. Se utiliza ya sea como plástico de ingeniería maleable o como un reemplazo para el caucho duro, el poliuretano es famoso por muchas cosas, incluyendo su: alta elongación y resistencia a la tracción; su elasticidad; y en diversos grados, de su capacidad para resistir el aceite, grasa, solventes, productos químicos y la abrasión.

Un poliuretano (Figura 12) puede ser cualquier polímero que contenga un enlace uretano en su cadena principal. El nombre asignado de poliuretanos viene de que en su cadena principal contiene enlaces uretano (Figura 11).

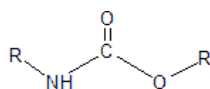


Figura 11. Enlace Uretano

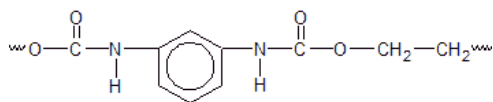


Figura 12. Estructura de una molécula de poliuretano

Cuando se hace reaccionar monómeros con una funcionalidad mayor, se forma un polímero termoestable. Un ejemplo de esto es la reacción de los di-isocianatos con un glicerol, o con ésteres poliglicólicos. Por lo visto anteriormente se puede decir que los poliuretanos se sintetizan haciendo reaccionar di-isocianatos con di-alcoholes. A continuación se presenta un ejemplo en la Figura 13:

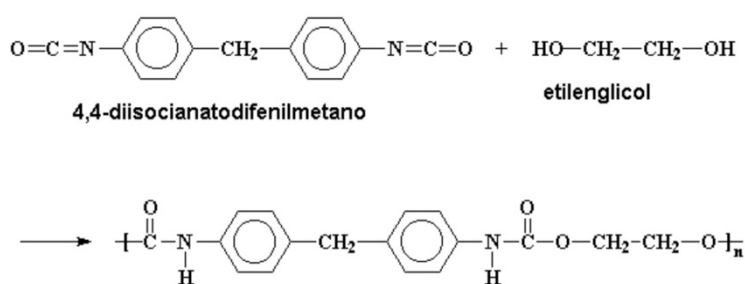


Figura 13. Reacción del di-alcohol con di-isocianato

Los poliuretanos pueden ser elastómeros termoplásticos o también termoestables. Los termoestables se caracterizan por tener cadenas poliméricas entrecruzadas, formando una red tridimensional que no funde. Esto los diferencia de los polímeros termoplásticos, que pueden ser re-transformados térmicamente.

Los poliuretanos componen la familia más versátil de polímeros que existe. Pueden ser empleados como pinturas y recubrimientos. Pueden ser fabricados como fibras y pueden ser empleados como adhesivos también.

Estas características hacen al poliuretano muy popular en toda una gama de mercados y aplicaciones. Inherentemente flexible, puede ser extruido o moldeado por inyección de termoplástico convencional a la fabricación de equipos para crear componentes sólidos típicamente para el calzado, cable y alambre, manguera y tubo, películas y láminas u otros productos de la industria.

También se puede componer para crear molduras de plástico robustas o procesadas mediante disolventes orgánicos para formar tejidos laminados, revestimientos protectores o adhesivos funcionales.

B. Poliuretano con memoria de forma

En el presente estudio se utilizó grana de SMPU grados 4520 ($T_g=45^\circ\text{C}$) y 6520 ($T_g=65^\circ\text{C}$) suministrada por SMP Technologies Inc. SMP Technologies Inc es una empresa de ingeniería de reciente creación fundada en octubre de 2008 en Japón. Esta empresa es un “spin off” de Mitsubishi Heavy Industry. Para más información acerca del material ver Anexo 1.1.

Desde el desarrollo del copolímero segmentado de poliuretano (PU) con memoria de forma por Hayashi de Mitsubishi Heavy Industry, se han llevado a cabo a lo largo de estos años diversos estudios sobre estos materiales. Más de veinte tipos de SMP han sido sintetizados y ampliamente investigados en los últimos años. El efecto memoria de forma del polímero lineal se debe a la separación de fases y a la orientación del dominio. El típico SMP físicamente reticulado es un copolímero de bloque lineal, como por ejemplo tipo poliuretano.

El poliuretano con memoria de forma (SMPU) consiste en una estructura de dos fases, como ya se ha descrito en la sección B) Polímeros con memoria de forma. Los segmentos duros se forman ya sea a partir de un macro diol de cadena larga con una temperatura de transición térmica elevada, o de diisocianatos y extensores de cadena.

Típicamente, el poliuretano lineal se puede sintetizar usando el siguiente procedimiento: a través de la reacción de oligoesteres y éteres difuncionales terminados en hidroxí con un exceso de un diisocianato de bajo peso molecular, se pueden obtener los prepolímeros terminados en isocianato.

La estructura básica del diisocianato puede ser aromática o alifática; cada tipo de diisocianato tiene una capacidad diferente para formar un segmento duro semicristalino. Entonces se incorporan dioles o diaminas de bajo peso molecular como prolongadores de cadena para acoplar adicionalmente estos pre-polímeros.

De esta manera, se forman los copolímeros de bloques de poliuretano lineal. Como se muestra en la Figura 14, se obtiene la morfología de separación de fases de la estructura molecular de tales poliuretanos.

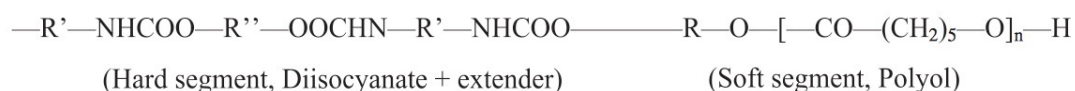


Figura 14. Poliuretano con una estructura de separación de micro-fases [4]

Como ya es sabido, en el presente proyecto se trabajó con un polímero con memoria de forma tipo poliuretano (SMPU). Los segmentos duros y blandos que forman este polímero son termodinámicamente inmiscibles lo que conduce a una separación de fases entre ambos segmentos, esto es lo que permite que el PU sea un excelente candidato para ser sintetizado y dar lugar a un polímero con memoria de forma. [8]

En un estado relajado después de la fabricación del SMPU, los segmentos duros y blandos parcialmente separados coexisten en el polímero. Los segmentos duros actúan como puntos de pivote para la recuperación de la forma, mientras que los segmentos blandos son responsables de la absorción de cargas externas aplicadas.

Bajo una fuerza externa, los segmentos blandos y duros se reorientan en la dirección de aplicación de la fuerza. Enfriando el SMPU4520 y SMPU6520 por debajo de su temperatura de transición vítrea ($T_g=45^{\circ}\text{C}$ y $T_g=65^{\circ}\text{C}$, respectivamente) mientras mantenemos la forma deformada con la fuerza aplicada, la movilidad de los segmentos blandos se ve restringida por lo que la deformación se mantiene después de retirar las cargas. Al recalentarse por encima de T_g los segmentos blandos obtienen suficiente movilidad para volver a su forma original, dando por resultado la recuperación de la forma del polímero.

Comparando con otros tipos de polímeros con memoria de forma (SMP), los poliuretanos con memoria de forma tienen numerosas ventajas como; fácil procesamiento, bajo coste del material y fabricación, recuperación de la forma ajustable y excelentes propiedades químicas. El rango de temperatura de cristalización, el punto de fusión y el comportamiento térmico y de deformación, se pueden adaptar fácilmente cambiando la relación de segmentos duros y blandos.

Entre las desventajas podemos encontrar, la ausencia de modelos de comportamiento termo-mecánico y termo-eléctricos plenamente validados, la falta de numerosas bases de datos detalladas con propiedades que permitan diseñar prototipos teniendo en cuenta conceptos como resistencia mecánica, térmica y química entre otras. La irreversibilidad del proceso de memoria de forma, propiedad que en un principio es de un único camino.

Por todo esto, es necesario profundizar en el estudio de estos materiales, teniendo en cuenta tanto fundamentos fisicoquímicos como de procesamiento y ensayo, para conseguir resolver y minimizar los inconvenientes anteriores e investigar y profundizar en este tipo de materiales.

C. Nanotubos de carbono y Efecto Joule

El carbono es uno de los elementos químicos más importantes en la naturaleza. Se encuentra en todos los seres vivos y, según se distribuyan sus átomos, puede formar sustancias con distintas características.

A partir del carbono (grafito) se obtiene el grafeno. Este material surge cuando pequeñísimas partículas de carbono se agrupan de forma muy densa en láminas de dos dimensiones y con estructura geométrica de celda hexagonal.

Pese a que el grafeno se conoce desde la década de 1930, fue abandonado por considerarlo demasiado inestable. No fue hasta muchos años después, en 2004, cuando los científicos de origen ruso Novoselov y Geim consiguieron aislarlo a temperatura ambiente. Es por ello que se trata de un material bastante reciente en el campo de los materiales y hoy por hoy se encuentra todavía en fase de desarrollo e investigación.

Para poder hacernos una idea de en cuántos campos distintos puede aplicarse el grafeno, es necesario echar un vistazo a nuestro alrededor y ver todo lo que nos rodea. Ordenadores, coches, teléfonos móviles y equipos de música son, por mencionar sólo algunos de ellos, cosas que encontramos frecuentemente en nuestra vida cotidiana en las que el grafeno se podría llegar a aplicar. Pero, sobre todo, destacan sus aplicaciones en el campo de la electrónica, donde a través de su capacidad para almacenar energía puede dotar a las baterías de una mayor duración y un menor tiempo de carga, establecer conexiones más rápidas e incluso contribuir a mejorar el medio ambiente sustituyendo a materiales contaminantes que hoy en día nos vemos obligados a utilizar.

Se trata de un material muy duro, resistente, flexible y muy ligero; lo que permite moldearlo según las necesidades de cada caso. Conduce muy bien tanto el calor como la electricidad; y permanece en condiciones muy estables cuando se le somete a elevadas presiones. Pero además, el grafeno es capaz de generar electricidad a través de la energía solar, lo que le convierte en un material muy prometedor en el campo de las energías renovables.

Actualmente, se comercializa el grafeno bajo dos formas: en lámina y en polvo. El grafeno en lámina es de alta calidad y se emplea en campos como la electrónica, la informática o incluso la aeronáutica, donde se requiere de materiales muy resistentes.

Por otro lado el grafeno en polvo: se usa en aquellos ámbitos que no requieren de un material de alta calidad. Su proceso de obtención es más barato y permite una mayor producción del producto, pero renunciando a parte de sus propiedades.

El grafeno es una sustancia con unas características muy interesantes. Estas propiedades junto a la abundancia de carbono en la naturaleza han hecho al grafeno ganarse el adjetivo de “material del futuro”.

A continuació se enumeran algunas de sus propiedades:

1. Alta conductivitat tèrmica i elèctrica.
2. Es muy flexible y elástico.
3. Elevada dureza y resistencia.
4. Es más flexible que la fibra de carbono, pero igual de ligero.
5. Presenta un bajo efecto Joule (calentamiento al conducir electrones).
6. Es capaz de generar electricidad por exposición a la luz solar.
7. Material auto-reparable; cuando quiebra una lámina de grafeno en su estructura se genera un 'vacío' que 'atrae' átomos de carbono vecinos.
8. En su forma oxida absorbe residuos radiactivos.

La incorporació de grafenos y materiales relacionados, sobre una *“matriz receptora”* ha logrado una serie de aplicaciones de interés para distintas disciplinas y ámbitos tecnológicos como la ingeniería, la electroquímica y la ciencia de los polímeros. Este material aporta una serie de propiedades, las cuales permiten el desarrollo de aplicaciones prometedoras para un futuro no muy lejano. Dadas sus numerosas propiedades, se pueden emplear como refuerzo mecánico en materiales poliméricos y también para el desarrollo de materiales conductores. [9]

Además, al ser altamente inertes puede actuar como barrera contra la corrosión frene al agua y a la difusión del oxígeno. Como inconveniente principal tenemos que el grafeno y las estructuras nanocarbonosas tienden a formar aglomerados y como consecuencia se reducen drásticamente sus propiedades.

Láminas de grafeno enrolladas idealmente con un hueco en su interior dan lugar a la formación de un material conocido como: Nanotubos de Carbono (CNT). Y en función de la geometría que tengan los nanotubos de carbono tenemos distintos tipos. En la Figura 15 se representan los dos primeros tipos de CNT: [10]

1. MWCNTs; multi-wall carbon nanotubes
2. SWCNTs; single-wall carbon nanotubes
3. DWCNTs; double-wall carbon nanotubes
4. FWCNTs; few-wall carbon nanotubes

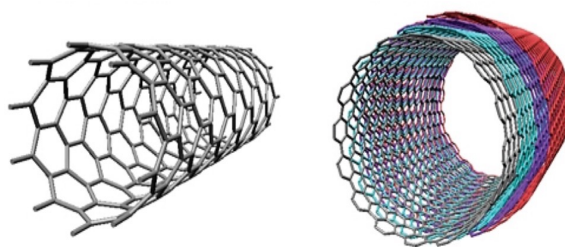


Figura 15. Representación geométrica de los SWCNTs y los MWCNTs [31]

Por lo general este tipo de material presenta impurezas típicas como por ejemplo residuos de la catálisis (óxidos metálicos) y soportes de la catálisis como el óxido de aluminio y dióxido de silicio. También dependiendo del proceso de obtención, pequeñas cantidades de carbón amorfo pueden estar presentes.

Se está trabajando en la mejora de las propiedades alterando su estructura química a través de técnicas de funcionalizado. Sin embargo, para aprovechar todo su potencial deben abordarse y resolverse algunos retos clave como su exfoliación sin defectos, la obtención a gran escala para reducción de costos y las posibles aplicaciones, siendo indispensable alcanzar un elevado grado de dispersión y estabilidad de dichas estructuras en las matrices poliméricas para mejorar su compatibilidad.

En el presente estudio se utilizaron nanotubos de carbono de tipo multi-wall (MWCNTs) suministrados por la empresa Nanocyl grado NC7000TM, con el fin de obtener un polímero con memoria de forma conductor. Los polímeros conductores eléctricamente se pueden lograr mediante dos vías. Una es fabricando un polímero que es intrínsecamente conductor y la segunda es dopar o añadir cargas conductoras en el polímero aislante. En el presente trabajo se utilizó esta segunda opción, añadir cargas de MWCNTs.

Los nanotubos de carbono (CNT), las nanofibras de carbono (CNF), el grafito y las partículas metálicas se utilizan ampliamente como aditivos conductores. Como uno de los candidatos más prometedores, nos encontramos con los CNTs, los cuales nos dan la posibilidad de obtener compuestos eléctricamente conductores.

Se han desarrollado cinco estrategias para fabricar compuestos SMP eléctricamente conductores que contienen CNT. La primera estrategia consiste en mezclar CNT directamente con la matriz polimérica. Con la segunda estrategia, los CNT modificados en superficie se mezclan con la matriz polimérica para mejorar significativamente el enlace interfacial. La tercera estrategia consiste en convertir los CNT en forma de película, e incorporarlos a continuación a la matriz polimérica. La cuarta estrategia consiste en alinear los CNT en la matriz polimérica en presencia de campo eléctrico / magnético. Y la última estrategia es reticular los CNT con la matriz polimérica. Siendo la primera estrategia la aplicada en este estudio. [11]

Por otra parte, existen distintos desafíos a la hora de obtener estos compuestos como la dispersión de los CNT en la matriz polimérica, la unión entre las macromoléculas poliméricas y CNT, la red eléctricamente conductora en compuestos y las propiedades eléctricas obtenidas.

Los nanotubos de carbono (MWCNTs) utilizados en este estudio tienen un 90% de pureza y un elevado “aspect ratio” $L/R > 150$. Este material se produce a través del proceso de deposición catalítica de vapor de carbono (CCVD). Su pequeño tamaño y el elevado “aspect ratio” $L/R > 150$ les permite formar una red de conductividad a una concentración muy baja.

Este material presenta una de las superficies químicas más perfectas que permiten una alta eficiencia en la matriz en la que están incrustados. Para más información ver Anexo 1.2.

Respecto a la geometría seleccionada multi-wall, de entre las cuatro existentes, esta presenta un módulo elástico elevado a parte de una conductividad elevada tanto térmica como eléctrica. Existe un gran interés en obtener ambas propiedades en nuestro material compuesto SMPU/MWNCTs.

Finalmente, lo que se busca es crear el efecto Joule (Figura 16) a partir de los MWCNTs como método de calentamiento, sin necesidad de una fuente exterior que nos aporte calor externo. El nombre de este efecto se debe en honor a su descubridor el físico británico James Prescott Joule.

El fenómeno se conoce como efecto Joule por el cual si en un conductor circula corriente eléctrica, parte de la energía cinética de los electrones se transforma en calor debido a los choques que sufren con los átomos del material conductor por el que circulan, elevando así la temperatura del mismo. [11]

El movimiento de los electrones es desordenado; esto provoca continuas colisiones con los núcleos atómicos y como consecuencia una pérdida de energía cinética y un aumento de la temperatura. La resistencia es la componente que transforma la energía eléctrica en energía calorífica.

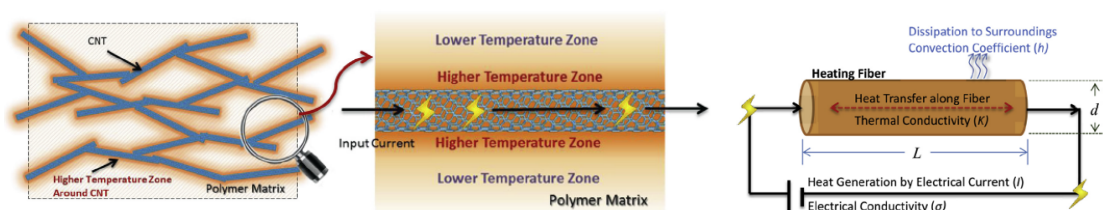


Figura 16. Esquema del calentamiento por efecto Joule de los CNTs [32]

A modo de resumen el efecto Joule consiste en generar energía térmica al aplicar un voltaje al compuesto de SMPU/MWCNTs. La energía térmica que así se obtiene es producida indirectamente por la fuente del campo eléctrico, a través de los electrones libres y la red. Por lo que finalmente el objetivo buscado mediante el efecto Joule permitirá activar la propiedad de memoria de forma en el material compuesto SMPU/MWCNTs.

4. FORMULACIONES Y PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN

A. Preparación de los compounds: SMPU/MWCNTs.

Se procedió a preparar las distintas formulaciones de SMPU/MWCNTs mediante una extrusora doble husillo, la cual se observa en la Figura 17. Este tipo de extrusoras son utilizadas a escala laboratorio y están especialmente diseñadas para poder producir pequeñas cantidades de material, es decir, presentan un sistema ideal de composición para el desarrollo de formulaciones en investigación científica básica.

Entre sus características especiales se tiene que está diseñada para producciones en lotes piloto hasta 40 kg/hora y formulaciones de 200g. Inicio rápido del Plug-and-Play. Concepto de funcionamiento fiable y silencioso. Construcción modular con 4 camisas intercambiables y todos los elementos del husillo estándar. Fácil manejo y cambio rápido de producto gracias al uso de conexiones limpias y rápidas. Es una extrusora de construcción compacta con bastidor móvil equipado con control integrado de motor y extrusor, refrigeración por agua y unidad de vacío.



Figura 17. Panel de control y vista general de la extrusora Coperion ZSK 18 Megalab

En la Tabla 3, mostrada a continuación, se resumen sus características básicas:

Tabla 3. Ficha técnica de la extrusora Coperion ZSK 18 MegaLab

Parámetros	Valor
Diámetro husillo	18mm
Relación L/D	40
Producción máxima	40kg/h
Número de barrels	10
Profundidad de canal	3,2mm
Velocidad máxima	1200rpm
Potencia del motor	10KW
Cap. Calentamiento/barrel	800W
Dimensiones (LxWxH)	1.660x600x1850mm

En esta etapa del proyecto se utilizó concretamente una extrusora doble husillo modelo Coperion (Coperion ZSK 18 Megalab, Coperion S.L, Stuttgart, Alemania). El equipo como tal consta de dos husillos co-rotantes con diámetro de husillo de 18mm (L/D=40). Cada husillo posee cuatro “kneading blocks”, los cuales incrementan el poder de mezclado. En la Figura 18 se observa un esquema de los husillos utilizados.

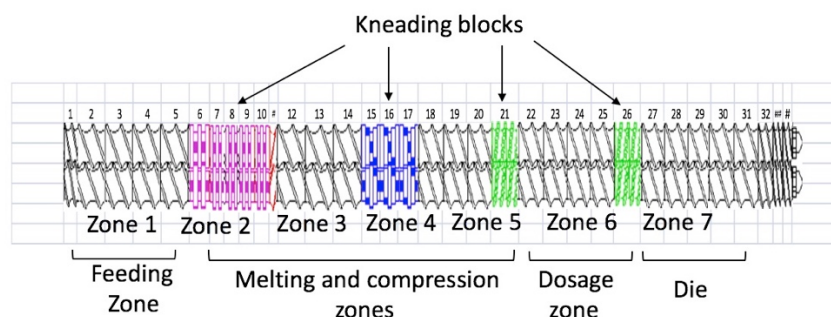


Figura 18. Esquema representativo de los husillos de la extrusora Coperion

La extrusora tiene siete zonas a lo largo de su interior. Cada zona tiene su propio elemento calefactor el cual permite establecer un perfil de temperatura que se ve incrementado a medida que nos movemos desde la zona 1 hacia la zona 7. Respecto al perfil de temperatura, no existe un perfil ideal de temperatura, este varía en función del polímero y aditivos que se vayan a procesar.

Este tipo de extrusora con doble husillo se eligió por su configuración co-rotante con los filetes de los husillos engranados dado que este tipo de extrusora no sólo funde y transporta el material, sino que también proporciona un nivel elevado de cizalla permitiendo así un buen mezclado entre el polímero base y los aditivos.

Centrándonos en la parte de procesado como requisito previo es necesario secar el material SMPU. Esto es debido a que por lo general los poliuretanos son materiales sensibles a degradarse mediante hidrólisis, por lo tanto fueron secados dentro de un deshumificador a 80°C durante 4h con el fin de eliminar toda la humedad.

Transcurridas 4 horas se empezó la extrusión de la mezcla bajo condiciones de sala blanca. El material saliente se granceó y se guardó de forma adecuada en bandejas (Figura19) de aluminio para volver a introducirlas en un deshumificador durante 4h a 80°C.



Figura 19. Grana del compound C3 con un 5%MWCNTs+95%SMPU4520

Los porcentajes de MWCNTs son escogidos en función de los estudios previos que se han encontrado en la literatura con estos tipos de materiales. [23] Teniendo en cuenta todas las dificultades que presenta el SMPU a la hora de procesarlo y el objetivo buscado con la aditivación, los porcentajes escogidos en este proyecto son de 3%, 5% y 8% de MWCNTs.

A continuación en las Tablas 4, 5 y 6 se detallan los pasos realizados para la preparación de todos los compounds: C1, C2 y C3.

Tabla 4. Procedimiento empleado para la fabricación de granza C1

Paso	Compound C1 con un 8%MWCNTs
1	Secar granza SMPU4520 durante 4h a 80°C en deshumificador
2	Limpieza manual de la extrusora. Purga con HDPE
3	Encender extrusora y aplicar perfil de temperaturas Zonas 1: 180°C 2:210°C 3: 200°C 4:199°C 5:210°C 6: 210°C 7:220°C
4	Activar giro de los husillos a una velocidad de 100/150 rpm
5	Dosificar el material SMPU4520 durante unos 10/15 minutos
6	Una vez purgada la extrusora, hacer el cambio de dosificación a la mezcla Qppal(SMPU4520)= 20,02 kg/h Qlateral(MWCNTs)= 2,3 kg/h
7	Establecer los parámetros de fabricación del compound Vhusillo= 250 rpm Tm=222°C y Pm=23bar
8	Montar la línea, enfriar el material saliente en el baño de agua y grancearlo Vcortadora=7
9	Peso total obtenido de 3,5kg C1, introducirlo en el deshumificador 4h a 80°C
10	Purga de la extrusora con HDPE. A posteriori limpieza y desmontaje manual

Tabla 5. Procedimiento empleado para la fabricación de granza C2

Paso	Compound C2 con un 5%MWCNTs
1	Secar granza SMPU4520 durante 4h a 80°C en deshumificador
2	Limpieza manual de la extrusora. Purga con HDPE
3	Encender extrusora y aplicar perfil de temperaturas Zonas 1: 180°C 2:206°C 3:189°C 4:189°C 5:211°C 6: 211°C 7:211°C
4	Activar giro de los husillos a una velocidad de 100/150 rpm
5	Dosificar el material SMPU4520 durante unos 10/15 minutos
6	Una vez purgada la extrusora, hacer el cambio de dosificación a la mezcla Qppal(SMPU4520)= 20,31 kg/h Qlateral(MWCNTs)= 4,5 kg/h
7	Establecer los parámetros de fabricación del compound Vhusillo= 250 rpm Tm=222°C y Pm=23bar
8	Montar la línea, enfriar el material saliente en el baño de agua y grancearlo Vcortadora=7
9	Peso total obtenido de 3,5kg C2, introducirlo en el deshumificador 4h a 80°C
10	Purga de la extrusora con HDPE. A posteriori limpieza y desmontaje manual

Tabla 6. Procedimiento empleado para la fabricación de granza C3

Paso	Compound C3 con un 3%MWCNTs
1	Secar granza SMPU4520 durante 4h a 80°C en deshumificador
2	Limpieza manual de la extrusora. Purga con HDPE
3	Encender extrusora y aplicar perfil de temperaturas Zonas 1: 180°C 2:210°C 3:200°C 4:199°C 5:209°C 6: 210°C 7:220°C
4	Activar giro de los husillos a una velocidad de 100/150 rpm
5	Dosificar el material SMPU4520 durante unos 10/15 minutos
6	Una vez purgada la extrusora, hacer el cambio de dosificación a la mezcla Qppal(SMPU4520)= 20,54 kg/h Qlateral(MWCNTs)= ----
7	Establecer los parámetros de fabricación del compound Vhusillo= 250 rpm Tm=222°C y Pm=10bar
8	Montar la línea, enfriar el material saliente en el baño de agua y grancearlo Vcortadora=5-6
9	Peso total obtenido de 3,5kg C3, introducirlo en el deshumificador 4h a 80°C
10	Purga de la extrusora con HDPE. A posteriori limpieza y desmontaje manual

Como datos relevantes tenemos que el límite de la máquina en el caudal principal se encuentra en 3 Kg/h por lo que para la fabricación del C2 la máquina va al límite. Para el compound C3 con una concentración aún más baja en MWCNTs que el compound C2 se toma la decisión de procesar nuevamente C1 y a partir del mismo realizar una dilución obteniendo así el C3 (Figura 18).

En la fabricación de los distintos compounds nos encontramos con numerosos problemas, entre ellos la degradación del SMPU4520 y la difícil manipulación del polvo de MWCNTs. El polvo de MWCNTs no debe ser inhalado ni entrar en contacto con la piel por lo que se debe ir bien protegido con guantes, gafas, mascarilla y ropa adecuada para la manipulación siendo así obligatorio trabajar en condiciones de sala blanca.

Los problemas de degradación del SMPU4520 son solventados encontrando el perfil adecuado de temperaturas. Esto resultó complejo debido a la ventana de procesamiento tan pequeña de la que disponemos para trabajar con este material. Un perfil de temperaturas elevado junto a una alta cizalla en el interior de la extrusora generada por los husillos son factores extrínsecos que pueden favorecer al proceso de degradación de los materiales.

Es conocido que los poliuretanos por lo general son materiales sensibles a la cizalla. Por lo que se da por hecho que nuestro SMPU (poliuretano termoplástico con memoria de forma) es un material sensible a estos parámetros de temperatura y cizalla.

Es recomendable también medir el tiempo de residencia. El tiempo de residencia es el tiempo que permanece el material en el interior de la extrusora. Este es un factor importante a la hora de analizar procesos productivos empleando materiales poliméricos, dado que nos indica si el material durante el procesamiento está en riesgo de degradarse por exposición térmica si el perfil de temperatura es muy elevado.

Se puede concluir que la generación de desperdicios es elevada, por lo que es necesario optimizar este proceso, dado que es algo que se toma muy en cuenta a la hora de industrializar procesos químicos para poder pasar de escala piloto a escala industrial.

B. Extrusión y calandrado de monofilamentos

En esta segunda etapa dentro del punto de procesos de transformación tiene lugar la producción de monofilamentos a partir de la granza fabricada en la etapa anterior. Se definieron bien todos los objetivos que se querían conseguir en esta etapa debido a que la cantidad total de material estaba limitada a 3,5 kg para cada formulación. Se fabricaron monofilamentos con diferentes grosores debido a las diferentes aplicaciones finales en las cuales se quiere hacer uso de este material.

Las distintas formulaciones C1, C2 y C3 fueron extruidas en forma de monofilamento con las mismas dimensiones para posteriormente poder comparar entre ellas las diferentes propiedades mecánicas y térmicas.

Para las aplicaciones textiles los monofilamentos deben tener un diámetro igual o inferior a 2mm, este es el grosor máximo que aceptan las maquinas textiles de calada y punto. En el caso de procesos de fabricación aditiva (AM) los cabezales tienen diámetros de 1,75 mm y 3mm dependiendo del modelo de impresora 3D.

Por lo que finalmente y teniendo en cuenta todas estas premisas se decide fabricar monofilamentos con diámetros de 1mm, 1,75mm y 3mm. A continuación se muestra el listado de producción (Tabla 6) que se decidió ejecutar:

Tabla 7. Listado de producción de los monofilamentos

Extrusora Collins Monohusillo E16/20T		
MWCNTs	SMPU	Diámetros (mm)
3%	97%	1
3%	97%	1,75
3%	97%	3
5%	95%	1
5%	95%	1,75
5%	95%	3
8%	92%	1
8%	92%	1,75
8%	92%	3

El primer paso en esta etapa fue la calibración de las rpm (revoluciones por minuto) del sistema de estirado (Figura 20). Dado que el modelo empleado (Techline CR72T, Collin GmbH, Ebersberg, Alemania) no posee un regulador que exprese directamente las rpm de los rodillos de enfriamiento, sino que tiene un dial con un contador de la cantidad de vueltas en sentido de las manecillas del reloj.

Este marcador de la cantidad de vueltas es lo más cercano a un indicador de las rpm. Debido a esto, fue necesario hacer una relación mediante observación directa. La velocidad de recogida y el diámetro del cabezal de salida es lo que nos permite obtener los distintos grosores de monofilamento.

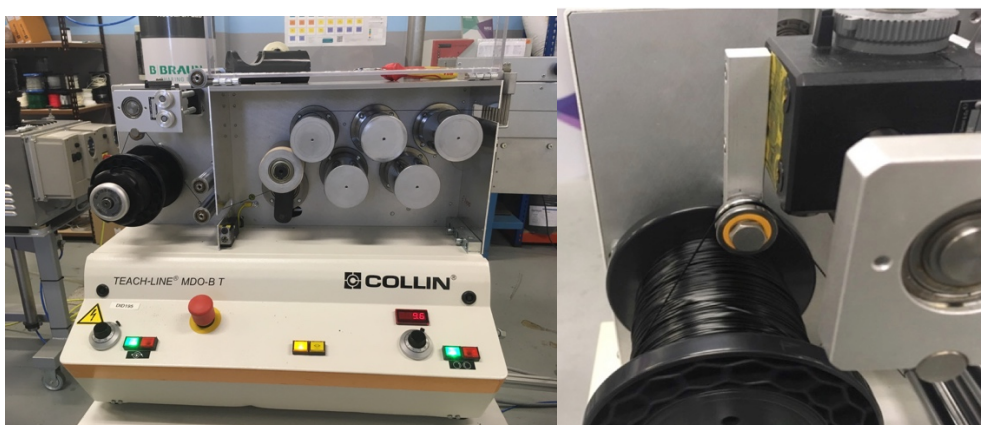


Figura 20. Vista general de los diales que controlan la velocidad de estirado

Para determinar la relación entre el contador de vueltas, la velocidad de giro de los rodillos y el grosor de monofilamento se procedió a hacer ensayos de prueba con el poliuretano con memoria de forma (SMPU) pero sin aditivar con MWCNTs. Esto sirve para tener valores de referencia y no partir desde cero.

Realizados unos cuantos ensayos de prueba, los cuales nos sirvieron como blanco de comparación, se procedió a la fabricación de monofilamentos con la formulación SMPU/MWCNTs. En la Figura 21 se muestra la relación encontrada:

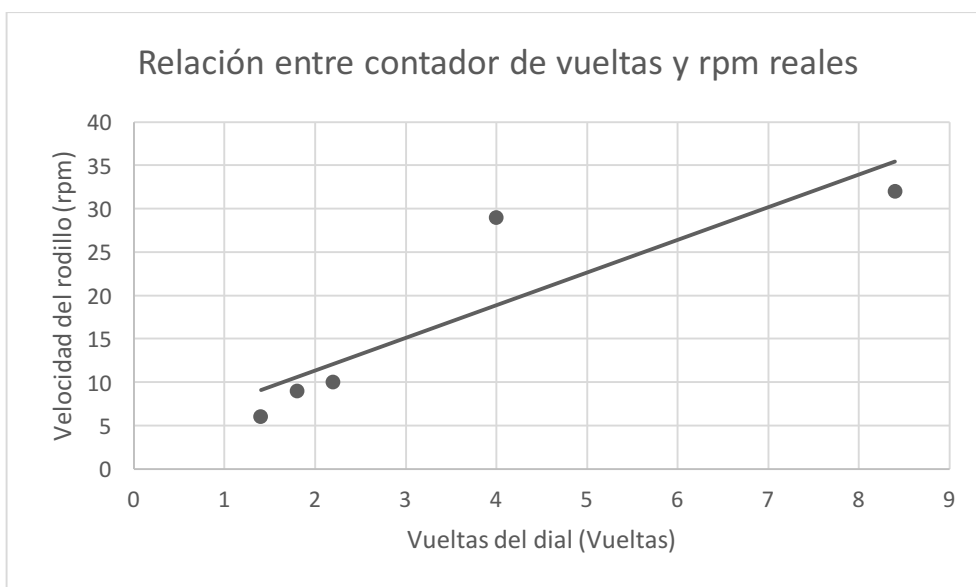


Figura 21. Relación entre contador de vueltas y rpm reales

La extrusión se realizó en todos los casos con el mismo modelo de extrusora (Figura 22) (Collins E 20 T, Collin GmbH, Ebersberg, Alemania) pero cambiando el cabezal en función del grosor de monofilamento requerido. Para el monofilamento de grosor de 1mm el cabezal empleado fue el de 1mm mientras que para los grosores de 1,75mm y 3mm los cabezales utilizados fueron de 3mm y 3,6mm respectivamente.



Figura 22. Extrusora utilizada modelo E 20 T Collins

El primer paso para la extrusión fue secar el material a 80°C durante 4 horas en un deshumificador marca PIOVAN, siendo este paso el mismo para todas las extrusiones llevadas a cabo.

El resto de las condiciones, perfil de temperatura, presión, etc, variaron según la formulación. Por lo tanto, en los siguientes apartados se colocarán las condiciones usadas y se justificará la elección de las mismas, se desglosan las más importantes y se notifican las singularidades o problemas observados. A continuación en las Figuras 23, 24 y 25 se muestran todas las bobinas obtenidas del monofilamento SMPU4520/MWCNTs con las distintas concentraciones y diámetros.



Figura 23. Listado de bobinas B4, B5 y B6 con un 3% MWCNTs



Figura 24. Listado de bobinas B1, B2 y B3 con un 5% MWCNTs



Figura 25. Listado de bobinas B7, B8 y B9 con un 8% MWCNTs

Extrusión de SMPU6520

Las condiciones de procesamiento del material vía extrusión se tuvieron en cuenta en base a la ficha técnica proporcionada por el proveedor del material, SMPU. Para más información ver Anexo 1.3.

La purga de la extrusora se realizó usando SMPU para contaminar lo menos posible. Siempre antes de la extrusión previamente el husillo, el cabezal y otras partes implicadas se desmontaron y limpiaron manualmente.

Los primeros 5 minutos de procesado se utilizaron para la estabilización de la extrusora. Se optó por no usar un baño de agua y dejar que se enfrié el monofilamento obtenido al aire. Posteriormente todo el material es identificado con su número de bobina correspondiente y las especificaciones pertinentes.

Tabla 8. Perfil de temperaturas usado y condiciones más relevantes durante la extrusión del SMPU4520 puro.

Perfil de Temperatura	Condiciones de extrusión
Zonas 1: 181°C 2: 185°C 3: 185°C 4: 191°C 5: 191°C	Tm (°C) = 171°C
	n1 (rpm) = 6
	P1 (bar) = 58
	P2 (bar) = 35

Extrusión SMPU4520 + 3% MWCNTs

Tabla 9. Perfil de temperaturas usado y condiciones más relevantes durante la extrusión del C1 con 97% SMPU4520 + 3%MWCNTs.

Perfil de Temperatura	Condiciones de extrusión
Zonas 1: 157°C 2: 158°C 3: 166°C 4: 173°C 5: 170°C	Tm (°C) = 155°C
	n1 (rpm) = 20
	P1 (bar) = 90
	P2 (bar) = 38,9

Extrusión SMPU4520 + 5% MWCNTs

Tabla 10. Perfil de temperaturas usado y condiciones más relevantes durante la extrusión del C2 con 95% SMPU4520 + 5%MWCNTs.

Perfil de Temperatura	Condiciones de extrusión
Zonas 1: 175°C 2: 176°C 3: 184°C 4: 192°C 5: 188°C	Tm (°C) = 176°C
	n1 (rpm) = 60
	P1 (bar) = 40
	P2 (bar) = 10-30

Extrusión SMPU4520 + 8% MWCNTs

Tabla 11. Perfil de temperaturas usado y condiciones más relevantes durante la extrusión del C3 con 92% SMPU4520 + 8%MWCNTs.

Perfil de Temperatura	Condiciones de extrusión
Zonas 1: 175°C 2: 180°C 3: 184°C 4: 190°C 5: 192°C	Tm (°C) = 185°C
	n1 (rpm) = 9
	P1 (bar) = 41
	P2 (bar) = 39

5. ADDITIVE MANUFACTURING

A. Descripción de las etapas en impresión 3D

La técnica de fabricación aditiva utilizada es “*Fused Deposition Modelling*” (FDM). Esta técnica consiste en hacer pasar un monofilamento de material termoplástico a través de un cabezal de impresión que fundirá el material para posteriormente depositarlo sobre una placa base o “cama”.

Para poder llevar a cabo esta técnica contamos con dos modelos distintos de impresoras 3D. Dichas impresoras están ubicadas en las sedes de EURECAT Cerdanyola y EURECAT Mataró. Los dos modelos son: Prusa i3 MK2S (Figura 26) y BCN3D Technologies (Figura 27).

Los dos modelos de impresoras 3D son de tipo Rep-Rap. Este término se emplea cuando se trata de impresoras “*open-source*”, es decir, que de manera colaborativa los usuarios de este tipo de impresoras van haciendo mejoras de las diferentes piezas que componen la impresora para obtener mejores prestaciones de las máquinas. Algunas de las piezas que componen la impresora son fabricadas por ellos mismos, por lo que este tipo de máquinas en cierta medida se pueden auto-replicar.

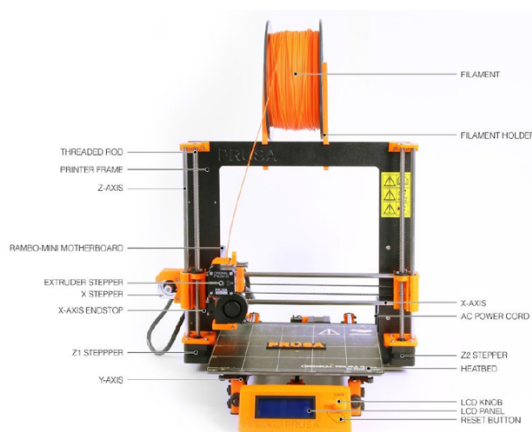


Figura 26. Modelo Prusa i3 MK2S

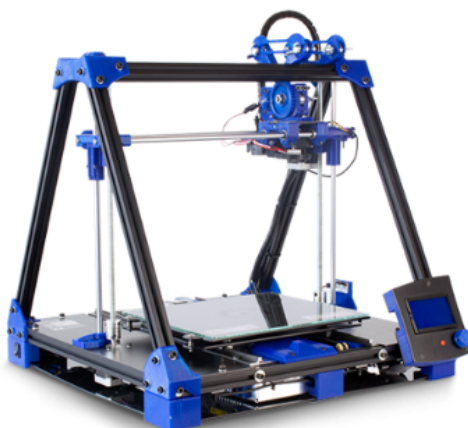


Figura 27. Modelo BCN3D Technologies

El primer factor a tener en cuenta antes de comenzar con el proceso de fabricación, es el tamaño de las piezas y la capacidad de la placa (o cama) de la impresora 3D. Las dimensiones son 252x200x200mm para el modelo BCN3D y 250x200x200mm para el modelo Prusa i3 MK2S.

El segundo factor a tener en cuenta es entender cómo funcionan todos los parámetros que aparecen en el panel de control de la impresora 3D. En la Figura 28 se muestra un ejemplo del panel de control para el modelo de impresora 3D Prusa i3 MK2S. Para el otro modelo de impresora 3D utilizado el panel de control es prácticamente similar. A continuación se enumeran uno a uno todos los parámetros que podemos controlar durante la impresión del objeto, numerados del 1 al 7.

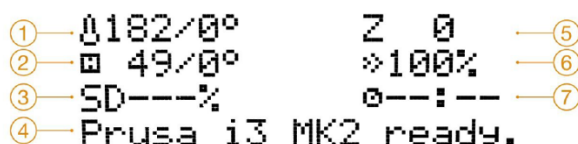


Figura 28. Panel de control de la impresora 3D Prusa i3 MK2S

1. Temperatura boquilla del extrusor (input / output)
2. Temperatura de la cama (input / output)
3. Progreso de la impresión en %
4. Estado de la impresora (Prusa i3 ready/ Heating/ model_name .gcode..etc)
5. Posición en el eje Z
6. Velocidad de impresión
7. Tiempo de impresión transcurrido

Por último, es necesario seleccionar con que programa se trabajara para el diseño de los objetos en 3D. Normalmente se utilizan programas como CAD o Fusion 360, que suelen ser muy complejos debido a la disponibilidad de herramientas que tienen para poder trabajar. En este caso el programa utilizado es OnShape. Un programa de diseño básico enfocado para principiantes y que permite trabajar de manera online.

También necesitaremos un software para poder llevar a cabo la impresión. El software que se utiliza es el Slic3r muy similar al software comúnmente utilizado conocido como "Cura". Se trata de un software comercial de descarga gratuita que se puede descargar y probar desde la página web de su desarrollador. El software Slic3r necesita una geometría en formato .STL (estereolitografía) para imprimir el modelo en la impresora 3D. Por este motivo, es necesario siempre convertir todos los diseños a este formato.

Una vez diseñados los prototipos en formato .STL es necesario en el software Slic3r indicar los parámetros de fabricación de la pieza. Una vez introducidos estos parámetros que fueron, temperatura del extrusor, temperatura de la cama (o placa base), flujo de material y velocidad de impresión se convertirá el fichero a formato .gcode. Este fichero se exporta a una tarjeta SD la cual se introducira posteriormente a la impresora 3D, permitiendo así comenzar con la impresión del objeto.

B. Pruebas Experimentales

En esta etapa del proyecto el objetivo principal es conseguir piezas por la técnica FDM. El reto principal es la obtención de piezas funcionales a partir del monofilamento de poliuretano con memoria de forma (SMPU6520) fabricado previamente en EURECAT Cerdanyola.

Este objetivo puede ser considerado todo un reto dado que los polímeros comúnmente utilizados para la técnica FDM son el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y el ácido poliláctico (PLA). Estos son dos materiales poliméricos por lo general fáciles de procesar en máquinas de impresión 3D.

Es conveniente volver a mencionar los conceptos que nos permiten entender el funcionamiento de este material con memoria de forma. Para asignar la forma temporal, se realiza un proceso de programación. En primer lugar, el SMPU6520 se calienta por encima de su temperatura de transición vítrea ($T_g=65^{\circ}\text{C}$) y se deforma a la forma temporal deseada usando una restricción física. A continuación se enfría por debajo de T_g , mientras, se sigue aplicando la restricción, con el fin de fijar la forma temporal. Después de enfriar por debajo de la temperatura de transición vítrea, se elimina la restricción física y se consigue la forma temporal. Al recalentar por encima de T_g , la muestra recuperará su forma permanente. Una vez recuperada la forma inicial, la muestra mantendrá su forma permanente hasta que se vuelva a realizar otra programación.

Todo este proceso de programación para obtener una forma final deseada se puede obviar gracias al uso de la técnica FDM. En unas primeras pruebas iniciales se observó que durante la impresión 3D, el material SMPU6520 quedaba memorizado a la forma diseñada. Esto permite fijar la forma ya deseada durante la etapa de impresión 3D, por lo tanto no es necesario programar el monofilamento de SMPU a la forma deseada. Esto es una gran ventaja permite obtener cualquier tipo de geometría deseada, siempre y cuando sea previamente diseñada.

Esto es considerado como una gran ventaja pero por el contrario existen otros problemas a la hora de obtener piezas a partir del material SMPU6520. Estos surgen durante la etapa de impresión. Al igual que en extrusión, el material se degrada con la temperatura por lo que una vez más tenemos una ventana de trabajo muy pequeña. Es necesario tener siempre controlada la temperatura de impresión.

Se puede afirmar así que tanto para el proceso de extrusión como el de impresión 3D, el control de temperaturas es clave para la obtención de un material con propiedades mecánicas y térmicas óptimas.

A continuación se explica un ejemplo de cómo se degrada el material SMPU6520 utilizando una temperatura $T_{BE}=195^{\circ}\text{C}$. Se seleccionó primeramente esta temperatura debido a que a temperaturas más bajas se produce el bloqueo de la boquilla de impresión, impidiendo así continuar con el proceso de impresión.

En la figura 29 se muestra como es la apariencia de este material completamente degradado. La pieza presenta fragilidad mecánica y no exhibe el efecto de memoria de forma.

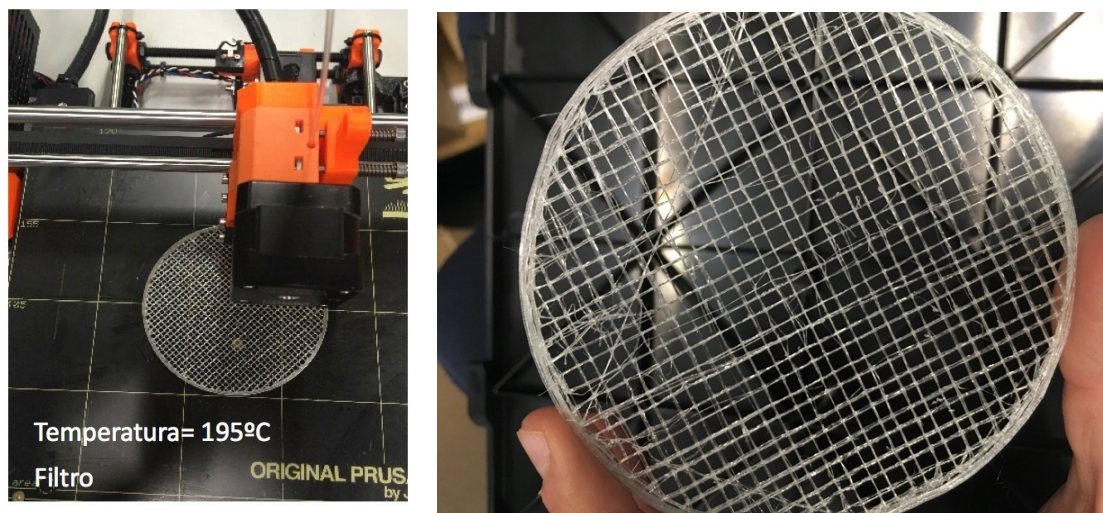


Figura 29. Fabricación y vista general del filtro con hilo de SMPU6520 degradado

Son enumerados a continuación todos los requisitos necesarios a la hora de trabajar con este material (monofilamento de SMPU6520):

1. Temperatura boquilla del extrusor: $T_{BE} = 185^{\circ}\text{C}$, por encima de esa temperatura ($T_{BE} = 190^{\circ}\text{C}$) empiezan a generarse gases de descomposición y el material sale con burbujas a lo largo de su estructura interior. Esto hace que el material se vuelva completamente frágil y se pierda la propiedad de memoria de forma.
2. Temperatura de la cama: $T_c = 70^{\circ}\text{C}$. La deposición de la primera capa de material sobre la cama es un etapa crítica del proceso. Es necesario tener una superficie suficientemente caliente para que la adhesión entre el material SMPU y la cama sea buena. Esto permitirá que no se levanten las capas de material ya depositado debido a una mala adhesión entre la cama y la primera capa de material.
3. Velocidad de impresión. Dependiendo del material este parámetro puede variar bastante, en nuestro caso necesitaremos una velocidad de impresión baja. Se observa durante las primeras pruebas experimentales, que la velocidad de impresión debe estar entre un 25% y 30%.
4. Flujo de material: Normalmente suele estar entre valores del 100%. Con nuestro material un cambio en este parámetro no aporta diferencias considerables.
5. Secado: El monofilamento de SMPU6520 antes de ser manipulado deber ser secado durante 3h a 40°C por recomendaciones del proveedor.

6. Impresión en atmósfera controlada: Debido a las baja temperatura de extrusión que tiene el SMPU6520 ($T=185^{\circ}\text{C}$) y los problemas que esto conlleva se considera oportuno realizar el proceso de impresión 3D en condiciones ambientales controladas. Esto no es recomendación del proveedor pero es un parámetro bastante importante al cual se llega tras numerosos ensayos de prueba y error.

Hay modelos de impresoras 3D en las cuales la impresión se realiza en condiciones ambientales controladas, es decir, la impresora se encuentra dentro de un horno/cámara térmica. Esto permite tener una temperatura fija durante la fabricación de piezas. Como no se ha podido tener la temperatura atmosférica controlada debido al modelo de impresora 3D utilizada en el presente estudio, se aplica una fuente calor externo in situ a través de un decapador el cual se fija a una temperatura de 85°C y a una distancia de 20cm del área de impresión.

C. Diseño de los prototipos

Durante esta etapa surgen numerosas ideas respecto a posibles diseños para fabricar mediante impresión 3D con el monofilamento de SMPU6520. La etapa de diseño es clave, debido a que estas piezas deben tener una funcionalidad la cual debe estar previamente definida, es decir, estas piezas tendrán un cierto valor añadido simplemente por el material del cual están hechas.

Se eligieron tan solo dos diseños fáciles y sencillos porque aunque el proceso de fabricación es rápido, el tiempo de ejecución del proyecto es limitado. Los resultados obtenidos en esta etapa son bastante prometedores por lo que se precisa de más tiempo para investigación en este campo.

A continuación se muestran las distintas capturas de pantalla realizadas al programa slic3r, en ellas se pueden observar los dos objetos diseñados previamente con el programa OnShape, Filtro (objeto 1, Figura 30) y la Lámina (objeto 2, Figura 32).

También se muestran en las Figuras 31 y 33 todos los datos introducidos en las ventanas "Printer Settings" y "Filament Settings" necesarios antes de comenzar con el proceso de fabricación por impresión en 3D. Estos datos se muestran a continuación en la Tabla 12 de manera resumida.

Tabla 12. Resumen de los parámetros de diseño empleados para impresión en 3D

	Dimensiones	Fill Density	Material	Diámetro
	(a×b×c)mm	%		mm
Filtro	150×100×2	70	SMPU6520	3
Lámina	∅=100×5	100	SMPU6520	3

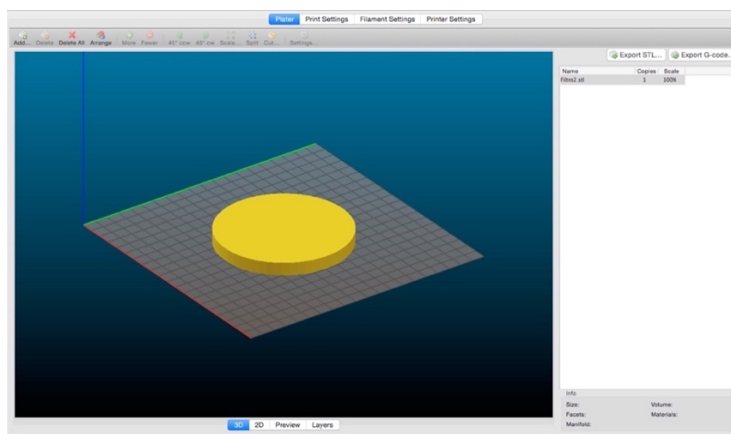


Figura 30. Diseño del filtro archivo .stl (captura pantalla programa Slic3r)

Plater
Print Settings
Filament Settings
Printer Settings

General

Layer height: 0.3 mm
Perimeters: 3 (minimum)
Solid layers: Top: 3 Bottom: 3

Infill

Fill density: 70%
Fill pattern: Line
Top/bottom fill pattern: Rectilinear

Support material

Generate support material: ☐
Pattern spacing: 2.5 mm
Contact Z distance: 0.2 (detachable) mm
Don't support bridges: ☒
Raft layers: 0 layers

Speed

Perimeters: 30 mm/s
Infill: 30 mm/s
Travel: 80 mm/s

Brim

Brim width: 0 mm

Other

XY Size Compensation: 0 mm

Want more options? Switch to the Expert Mode.

Plater
Print Settings
Filament Settings
Printer Settings

Filament

Diameter: 3 mm
Extrusion multiplier: 1

Temperature (°C)

Extruder: First layer: 187 Other layers: 187
Bed: First layer: 70 Other layers: 70

Want more options? Switch to the Expert Mode.

Figura 31. Parámetros de impresión del filtro (Captura pantalla programa Slic3r)

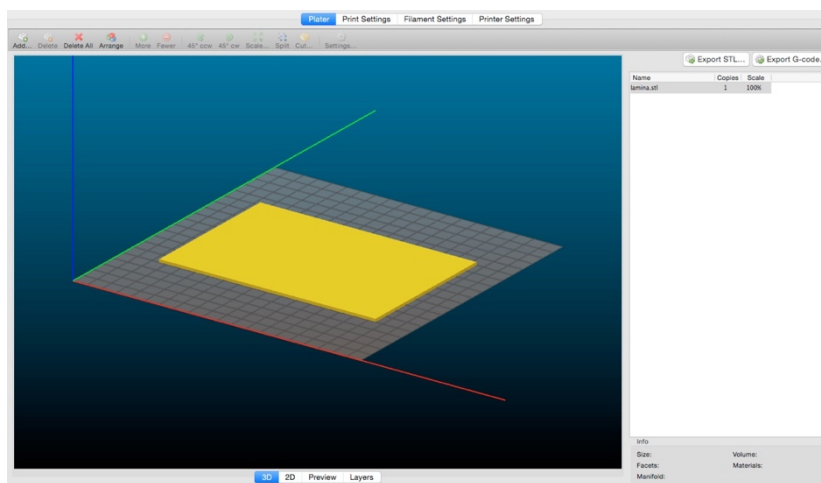


Figura 32. Diseño de la lámina archivo .stl (captura pantalla programa Slic3r)

Plater Print Settings Filament Settings Printer Settings

General

Layer height: 0.3 mm

Perimeters: 3 (minimum)

Solid layers: Top: 3 Bottom: 3

Infill

Fill density: 100% %

Fill pattern: Line

Top/bottom fill pattern: Rectilinear

Support material

Generate support material: ☐

Pattern spacing: 2.5 mm

Contact Z distance: 0.2 (detachable) mm

Don't support bridges: ☒

Raft layers: 0 layers

Speed

Perimeters: 30 mm/s

Infill: 30 mm/s

Travel: 80 mm/s

Brim

Brim width: 0 mm

Other

XY Size Compensation: 0 mm

Want more options? Switch to the Expert Mode.

Plater Print Settings Filament Settings Printer Settings

Filament

Diameter: 3 mm

Extrusion multiplier: 1

Temperature (°C)

Extruder: First layer: 187 Other layers: 187

Bed: First layer: 70 Other layers: 70

Want more options? Switch to the Expert Mode.

Figura 33. Parámetros de impresión de la lámina (captura pantalla Slic3r)

D. Condiciones experimentales para la fabricación de piezas con SMPU6520

Partiendo de estas premisas; temperatura de extrusión 185°C y como consecuencia de esta temperatura atasque del cabezal de impresión. Los objetivos alcanzados en esta parte del proyecto de Additive Manufacturing, se llevaron a cabo finalmente con el modelo de impresora BCN3D Technologies quedando descartado así pues el otro modelo, Prusa i3 MK2S. El porque del uso de un modelo y no del otro es simplemente porque a la hora del control de temperaturas de boquilla y cama, es mucho más preciso en el modelo BCN3D que en el modelo Prusa.

Esta impresora 3D (Figura 34) imprime prácticamente cualquier pieza en la que puedas pensar con un gran nivel de calidad, es una impresora “*open source*” modular desarrollada por BCN3D Technologies. Gracias a su estructura abierta, la BCN3D nos permite observar todo el proceso de impresión, capa a capa. Este detalle la convierte en una máquina perfecta para aprender sobre la reproducción en 3D de un diseño digital.

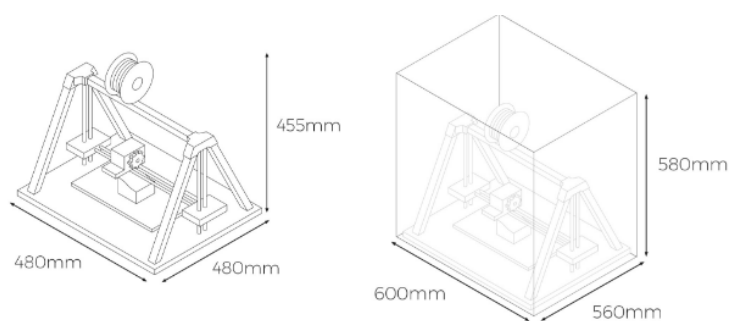


Figura 34. Dimensiones impresora modelo BCN3D

Las características de la impresora BCN3D y las propiedades de impresión se enumeran a continuación:

- Fabricante : BCN3D Technologies
- Tipo : Kit/RepRap
- Material(es): PLA,ABS, Filamentos especiales
- Tecnología: Modelado por deposición fundida (FFF/FDM)
- Tamaño: 480x455x455
- Peso (kg): 13
- Diámetro de la boquilla de extrusión (mm): 0,4
- Espesor de la capa: 100
- Precisión (mm): X-Y: 50 micras Z: 100 micras
- Tamaño del filamento (mm): 3
- Volumen máximo de fabricación (mm): 250x200x200
- Tipos de archivos: .stl, gcode
- Conectividad: Tarjeta SD, cable USB
- Sistemas operativos: Windows, Mac y Linux.

Condiciones de impresión:

- Altura de capa: 0,1-0,35mm (boquilla estándar de 0,4mm)
- Resolución de la posición (X/Y): 0,5mm (FFF)
- Resolución de la posición (Z): 0,1mm
- Temperatura de trabajo: 15°C-35°C
- Temperatura máxima del extrusor: 290°C
- Temperatura máxima de la cama 80°C

Los ajustes de la impresora 3D utilizados en esta parte del proyecto se muestran a continuación en la Tabla 13. Estos parámetros se eligieron en base a los ensayos previamente realizados. Con estos parámetros se consiguieron piezas por impresión en 3D bastante consistentes y con muy buen acabado superficial.

Se usó la orientación de impresión predeterminada para todas las muestras. Todas las muestras se imprimieron de la misma manera para eliminar los parámetros de la impresora y la orientación de la impresión como variables que podrían influir en las propiedades mecánicas.

Tabla 13. Resumen de parámetros para fabricación en 3D

Configuración	Valores
Velocidad de impresión	30mm/s
Temperatura boquilla extrusora	187°C
Temperatura de la cama	70°C
Temperatura ambiente	120°C
Flujo de material	100%
Monofilamento de SMPU 6520	3mm

A continuación se muestran diferentes figuras que reflejan como tuvo lugar el proceso de fabricación por impresión 3D de la lámina y el filtro. El modelo de impresora 3D empleado fue BCN3D (Figuras 35, 36, 37 y 38).

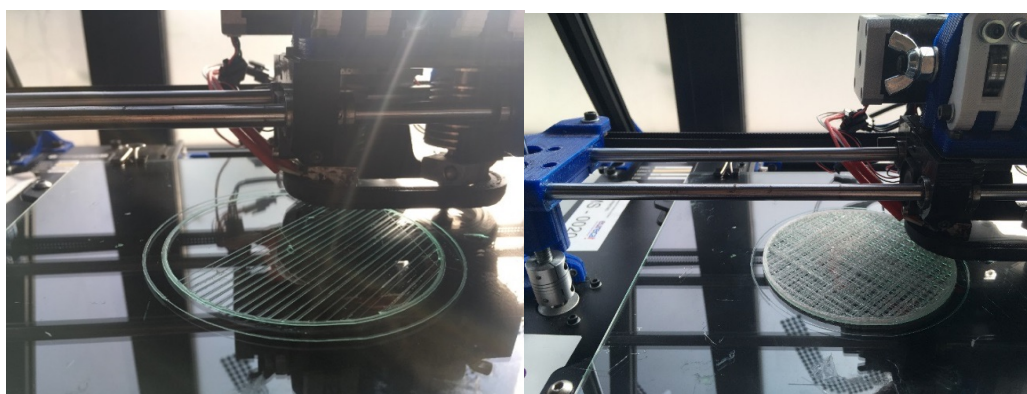


Figura 35. Fabricación del filtro con monofilamento 3mm de SMPU6520

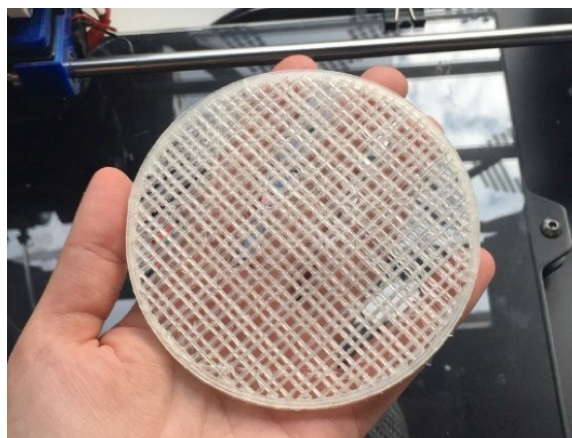


Figura 36. Vista general del filtro acabado

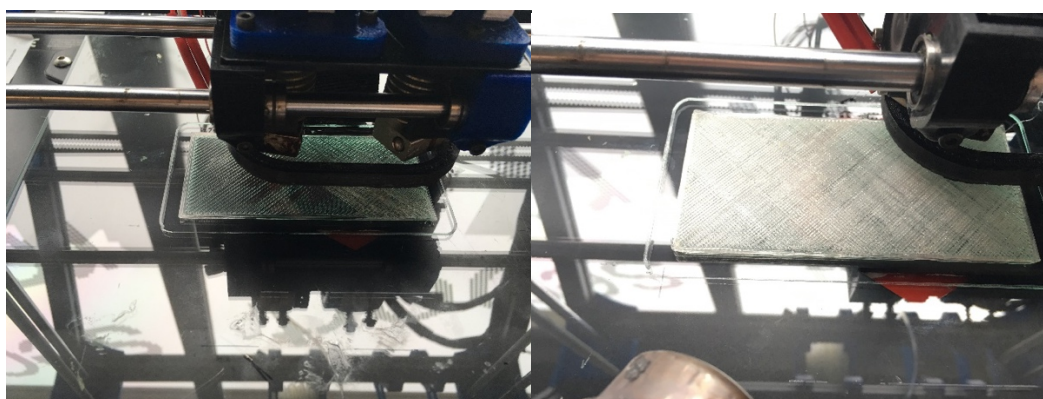


Figura 37. Fabricación de una lámina con monofilamento de SMPU6520

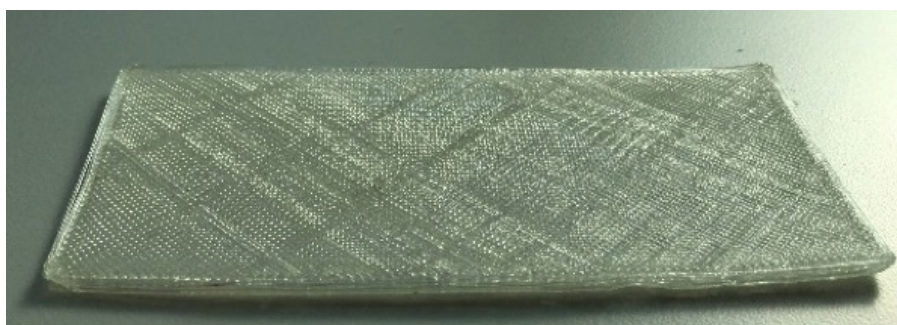


Figura 38. Vista general de la lámina acabada

Algunos estudios previos recomiendan realizar un tratamiento térmico después de la fabricación de los objetos por impresión 3D. Esto consiste en recocer los especímenes en un horno durante un período de tiempo limitado.

Durante el proceso de impresión 3D, cada capa de material se deja enfriar antes de depositar la siguiente capa debido a la naturaleza del proceso. Esto puede conducir a una unión imperfecta entre las capas y las propiedades del material no homogéneo.

La aplicación de un tratamiento térmico de recocido puede ayudar a mejorar la unión entre capas y crear un material más consolidado, dando lugar a cambios en las propiedades mecánicas y de memoria de forma. También puede conducir a cambios en la cristalinidad y T_g del material. Las temperaturas de recocido más comunes para SMPU son 45°C, 85°C y 120°C. Estas temperaturas corresponden a T_g , $T_g + 40^\circ\text{C}$ y $T_g + 75^\circ\text{C}$ respectivamente. El tiempo recomendado de recocido es de 2 horas aproximadamente.

En nuestro caso de no haber utilizado una atmosfera controlada de 85°C durante el proceso de impresión en 3D, hubiera sido necesario aplicar un tratamiento térmico a posteriori. Estar trabajando bajo una atmosfera controlada a una temperatura de 85°C, favorece la adhesión entre capas y por lo tanto como consecuencia la obtención de piezas con un buen acabado superficial aparte de buenas propiedades mecánicas.

Para analizar la propiedad de memoria de forma que poseen los objetos, se aplicaron temperaturas de deformación y recuperación de forma basándose en ensayos preliminares realizados en el laboratorio.

Se introdujeron los objetos (filtro y lámina) en un horno a una temperatura constante de 75°C ($T_g + 10^\circ\text{C}$). Tras 10 minutos en el horno se extrajeron del mismo y se les aplicó una deformación durante 3 minutos. Durante este tiempo ambos objetos se enfriaron al aire quedando deformados temporalmente. Para volver a la forma inicial, fijada en la etapa de impresión, se vuelven a introducir las piezas en un horno a una temperatura de 75°C. Este efecto de memoria de forma soporta numerosos ciclos siempre y cuando la temperatura no sea elevada ($T_g + 100^\circ\text{C}$) dado que esto podría degradar el material. También es importante tener en cuenta que el efecto de memoria de forma es unidireccional.

Para el caso del Filtro, el cambio de forma, dando lugar a un cambio de porosidad del objeto no se llegó a apreciar de manera significativa. Diseñando el objeto con otro porcentaje de relleno (porosidad) más elevado del 70% tal vez pueda llegar a alcanzarse el objetivo. Por el contrario el objetivo en el caso de la Lámina si que fue alcanzado de manera exitosa. A continuación se muestra en la Figura 39 este efecto de memoria de forma en la lámina.

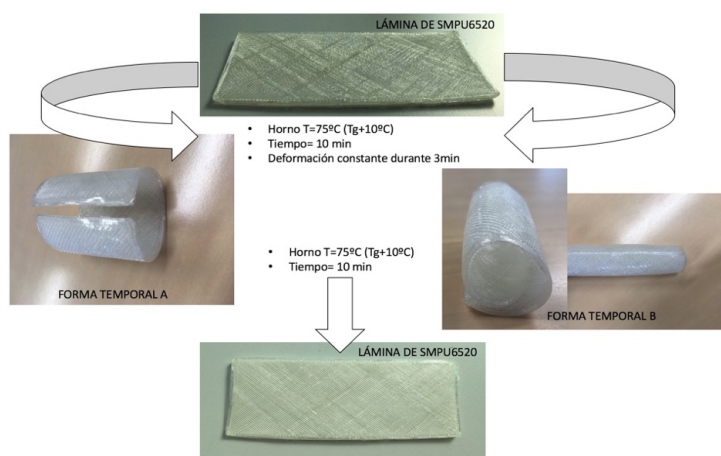


Figura 39. Efecto de memoria de forma en la lámina impresa en 3D

6. MÉTODOS ANALÍTICOS

La caracterización de los monofilamentos se puede separar en dos etapas según el método experimental empleado.

A continuación se trata cada tipo de caracterización por separado, explicando la preparación de las muestras, el procedimiento y protocolo seguido en todas las pruebas realizadas.

A. Caracterización térmica y físico-química

a) Ensayo de Calorimetría de Barrido Diferencial [12]

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica como por ejemplo la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos y entalpías de reacción entre otros.

En general, el DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido (-195°C) hasta unos 600°C . Por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas.

La familia de materiales que precisamente presenta todas sus transiciones térmicas en ese intervalo es la de los polímeros. Por esta razón, el DSC se emplea fundamentalmente para la caracterización de estos materiales. Se puede determinar transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea T_g , temperatura de fusión T_m ; se pueden hacer estudios de compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado.

Con esta técnica también se puede determinar la cantidad de calor absorbida o liberada por una sustancia o material a medida que sufre un cambio físico o químico. Dichos cambios afectan la energía interna del material y, a una presión constante, esta se conoce como entalpía (H).

La caracterización térmica (DSC) de los distintos monofilamentos se realizó con un equipo TA Instruments DSC Q20 (Figura 40). Este lleva un sistema de refrigeración Cooling system 90.

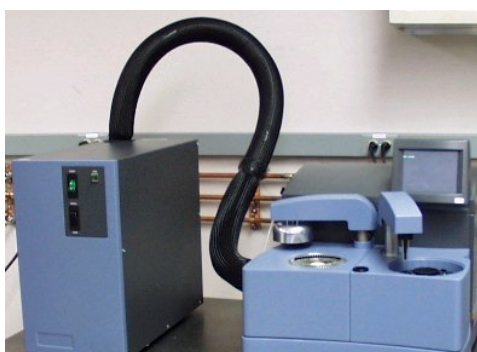


Figura 40. Imagen del calorímetro TA instruments DSC-Q2

Todos los ensayos se realizaron dentro de una atmosfera controlada de nitrógeno. Las muestras fueron tomadas de la parte central de las bobinas y el peso de cada una de ellas oscilaba entre 10-13 mg. A posteriori y antes de proceder al ensayo estas se encapsularon dentro de recipientes de aluminio.

Mediante este ensayo y siguiendo las indicaciones de la norma UNE-EN ISO 11357-1 es posible caracterizar procesos como la fusión y la cristalización así como temperaturas de transiciones vítreas (T_g). Concretamente los parámetros térmicos más relevantes del material obtenidos con esta técnica son las temperaturas características de transición (T_g , T_{cc} , T_m) y las entalpías asociadas a cada transición.

El protocolo seguido para llevar a cabo los DSC de las muestras de SMPU y SMPU/MWCNTs consistió en los siguiente pasos: una estabilización de la temperatura de la recámara a 20°C, un primer calentamiento desde 0°C hasta 250°C empleando una velocidad de calentamiento de 10°C/min, un enfriamiento desde 250°C hasta 0°C empleando una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y, por último, un segundo calentamiento desde 0°C hasta 250°C empleando una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Cabe destacar que el protocolo completo se llevó a cabo para todas las muestras analizadas.

Con esta técnica en el primer calentamiento podemos observar información al respecto de la situación actual del material, por ejemplo la historia termo-mecánica y el % de cristalinidad que trae el material desde el proceso productivo o el efecto del envejecimiento físico.

Es sabido que el enfriamiento y el segundo calentamiento, los cuales borran toda historia térmica previa del material, permiten evaluar las propiedades térmicas del material sin ninguna influencia de factores externos. En el enfriamiento se revela el comportamiento del material a medida que cristaliza.

El principal objetivo es proporcionar al material una velocidad de enfriamiento lo suficientemente controlada como para que este tenga la posibilidad de cristalizar apropiadamente. El segundo calentamiento sirve para analizar el comportamiento “natural” del material y así poder comparar con el primer calentamiento y evaluar la influencia del procesamiento.

b) Ensayo de Termogravimetría

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que mide la velocidad de cambio de masa en función de la temperatura.

Mediante esta técnica es posible determinar temperaturas de volatilización y porcentajes de pérdida de peso. También nos permite conocer el rango de estabilidad térmica de los materiales y mediante el uso de una atmósfera de aire u oxígeno, las condiciones en que se oxidan los materiales metálicos o poliméricos.

Se utiliza una balanza de alta sensibilidad para detectar pequeñas pérdidas en peso (mg) con atmósfera controlada de N_2 , O_2 ó Aire. A continuación en la Figura 41 se muestra un esquema del equipo TGA, con todas las partes que componen el equipo indicadas en la imagen.

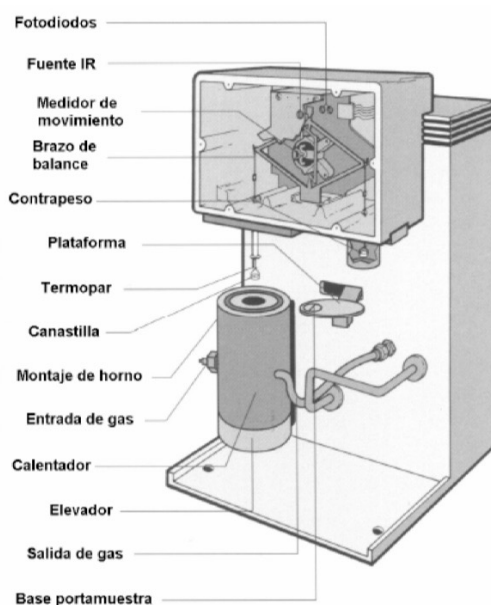


Figura 41. Esquema de un TGA

El uso de una atmósfera de gas alrededor de la muestra tiene una importante influencia sobre los análisis termogravimétricos. Son varias las ventajas que suponen su introducción: retirar gases o vapores producidos en la célula de medida que podrían alterar el balance final; reducir la condensación de productos en las partes frías del equipo; eliminar la presencia de gases corrosivos; reducir las reacciones secundarias; desplazar el oxígeno por medio de un gas inerte y evitar oxidaciones no deseadas; introducir un gas reactivo que actúe sobre la muestra y actuar como refrigerante para el mecanismo de la balanza.

El equipo que realiza estos ensayos se llama termobalanza o analizador termogravimétrico, y las curvas que se obtienen con esta técnica se llaman curvas termogravimétricas o curvas TG. En ellas se presenta el peso en el eje y (en valor absoluto o en porcentaje) frente a la temperatura o al tiempo en el eje x. En este caso las unidades elegidas han sido porcentajes (%) y Temperatura (T) en grados ($^{\circ}C$).

Durante el acondicionamiento de las muestras para proceder al ensayo es importante tener en cuenta utilizar cápsulas de aluminio con una capacidad entre 10 – 50 ml, sellar estas cápsulas con una tapa de aluminio la cual debe estar agujereada por la parte central. Primeramente siempre es necesario tomar una referencia, para ello se suele colocar una cápsula vacía de igual tipo y forma que la que contiene la muestra a analizar. A esta primera etapa se la conoce como “blanco”.

Para el análisis se utilizó el equipo Mettler Toledo modelo 1 Star System. En cada ensayo se tomo una cantidad de muestra de aproximadamente de 12mg y el programa de temperaturas utilizado consistió en un calentamiento desde una temperatura inicial de 30°C hasta 600°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El tipo de crisol utilizado es de aluminio y el gas de purga N₂ (50mL/min).

Finalmente se muestran los principales tipos de curvas termogravimétricas (Figura 42) que se pueden obtener. En nuestro caso, las curvas de TGA obtenidas se asimilaran a las del tipo (iii). Este tipo de curvas representan la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.

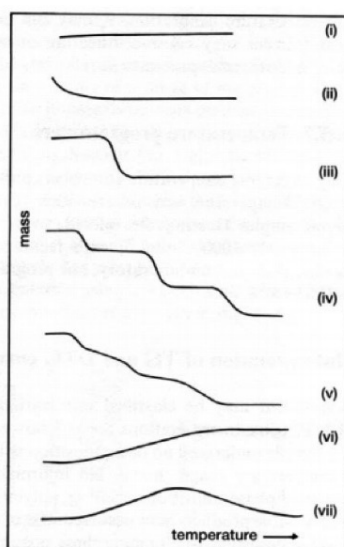


Figura 42. Tipos de curvas Termogravimétricas [13]

- i. La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el rango de temperatura mostrado. Pueden ocurrir reacciones tipo: transición de fase, fundido y polimerización.
- ii. Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.
- iii. Esta curva representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.
- iv. Se indica una descomposición multietapa con intermedios relativamente estables. Se puede definir los límites de estabilidad del reactante e intermedios, y de forma más compleja la estequiometría de la reacción.
- v. También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables. Poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.
- vi. El producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas.

c) Ensayo del Índice de fluidez

El estudio del índice de fluidez de un material termoplástico, facilita el seguimiento de la fluidez de una materia prima o un producto terminado, colabora en el proceso productivo, ahorrando en muchas ocasiones tiempo y dinero en la puesta en marcha de una máquina.

El índice de fluidez volumétrico es el peso de material que es forzado a pasar a través de un orificio en 10 minutos, normalizado a condiciones de carga o peso aplicado y temperatura especificadas. Las unidades de medida son $\text{cm}^3/10\text{minutos}$. Básicamente se trata de una prueba reológica que se realiza a un polímero para conocer su fluidez. La propiedad básica medida por esta técnica es la viscosidad en el fundido y la resistencia del flujo de polímero, a un esfuerzo de corte y una temperatura específica.

Un medidor de índice de fluidez (Figura 43) es básicamente un cilindro para extrusión situado en posición vertical, por el interior del cual descende un pistón que lleva un peso en el extremo superior y en el extremo inferior del cilindro existe un cabezal con un orificio de diámetro normalizado y conocido.

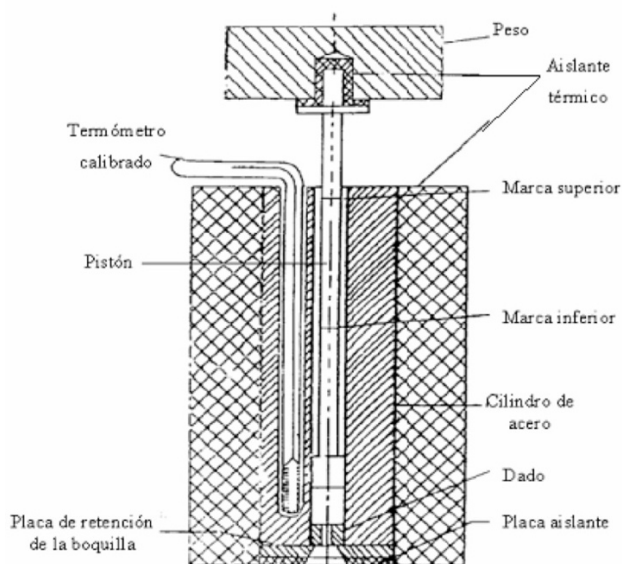


Figura 43. Equipo medidor del índice de fluidez

Para medir el índice de fluidez se llena el cilindro con el material termoplástico, se introduce el pistón al cual se le agrega el peso correspondiente en su extremo superior. Transcurrido el tiempo de precalentamiento, el termoplástico fluirá a través del orificio situado en la parte inferior del barril y en ese instante se realiza un corte al material extruído. Se tomará el tiempo con un cronómetro durante los cortes en el tiempo especificado o establecido de acuerdo a la cantidad de material que sale por el orificio.

Son muchos los factores que afectan las características de flujo de los polímeros: la distribución de pesos moleculares, la presencia de co-monómeros, el grado de ramificación de la cadena y la cristalinidad, así como también la transferencia de calor en el procesamiento del mismo. Todos estos factores se ven reflejados en cierta forma en los resultados obtenidos al medir el índice de fluidez.

La determinación del índice de fluidez se lleva a cabo de acuerdo a la norma EN ISO 1133-1 (2011). Esta norma establece las dimensiones del orificio, temperatura de fusión del material, diámetro del pistón y el método a seguir.

Se han desarrollado dos métodos para la medición del índice de fluidez, el método A y el método B. El método A es el tradicional, de corte manual de material y pesado de los segmentos, mientras que el método B utiliza el parámetro de la densidad de fundido y sensores electrónicos para determinar el desplazamiento del pistón dentro del barril para calcular el volumen del material desplazado y calcular automáticamente el índice de fluidez.

Se empleó Equipo modular Flow Index de CEAST y el procedimiento B de la norma. Las condiciones del ensayo fueron: 7g de cantidad de material con secado previo de 4h a 80°C en estufa y una temperatura de ensayo de 190°C. El diámetro y tamaño de la boquilla son de 4mm y 2,095mm respectivamente. El número de lecturas mínimo tomado fue de 40.

d) Ensayo de Espectroscopia Infrarroja

La espectrofotometría es la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe o transmite un sistema químico en función de la longitud de onda; es el método de análisis óptico más usado en investigaciones químicas o bioquímicas.

El ensayo de espectroscopía infrarroja se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O₂ y Br₂) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo, detección de las moléculas presentes en el material. En la zona del espectro electromagnético con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc ..). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción.

En un poliuretano se detectan bandas a 1600 cm^{-1} características del anillo aromático del 2,4-toluendiisocianato. Del espectro de infrarrojo se puede concluir, que desaparece los grupos OH y diisocianato y aparecen grupos del tipo NH ($3325\text{-}3436\text{ cm}^{-1}$) y carbonilo ($3325\text{-}3436\text{ cm}^{-1}$), lo que indica que la reacción ocurre a través de los grupos OH y el isocianato del 2,4-toluendiisocianato.

A continuación y como referencia en la Figura 44 se muestra como sería un espectro infrarrojo típico de un poliuretano. En el espectro se muestran las distintas bandas típicas de los diferentes grupos y la longitud de onda a la que se encuentran, las cuales han sido enumeradas anteriormente.

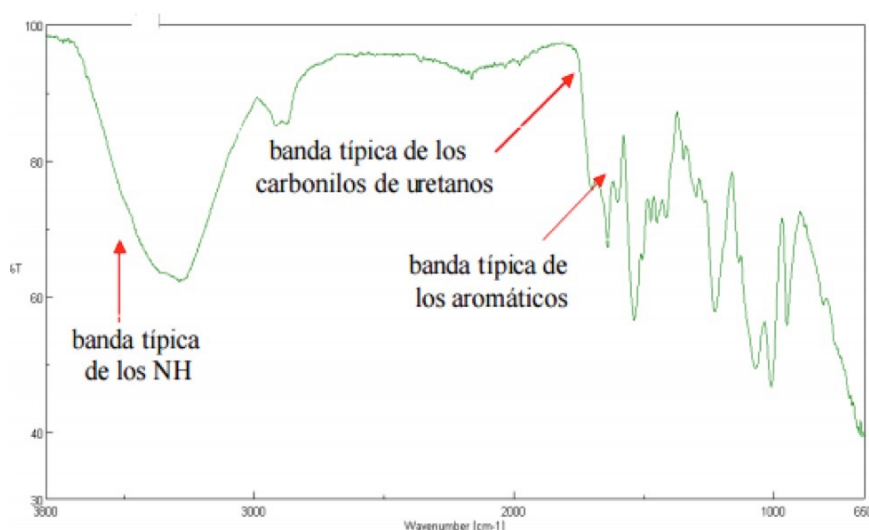


Figura 44. Espectro infrarrojo del poliuretano [14]

Por último en la Tabla 14 se muestra un resumen de las vibraciones características y la localización de estos grupos en el espectro IR a una determinada longitud de onda, presentes en el TPU.

Tabla 14. Asignación de bandas principales presentes en el TPU

Asignación	Localización (cm^{-1})	Vibración Característica
NH	3325 y 3436	estiramiento NH (secundario) con puente de hidrógeno.
CH	2937 y 2858	estiramiento CH
C=O	1729	estiramiento C=O, particularmente en NHCOO
C=C	1596	estiramiento C=C
CN y NH	1529	estiramiento CN e interacciones de torcimiento en el H
OH	1413	deformación OH
CN y NH	1361 y 1307	estiramiento C-N, usualmente CNH_2
CN	1218	estiramiento C-N
CO	1105	estiramiento C-O
NH	817 y 769	deformación N-H

B. Caracterización mecánica

a) Ensayos de Tracción

El ensayo de tracción de un material consiste en someter a una probeta normalizada a un esfuerzo axial de tracción creciente hasta que se produce la rotura de la misma. Este ensayo mide la resistencia a la rotura de un material.

La caracterización mecánica de los monofilamentos se realizó mediante ensayos de tracción uniaxial con una máquina de ensayos universal Zwick Roell tipo BT1—FB010TH.D30 (Figura 45) y siguiendo la norma ISO-2062. Esta norma fue la que se siguió para la preparación de las probetas.



Figura 45. Máquina de ensayos universal modelo Zwick Roell tipo BT1—FB010TH.D30

Las probetas que se usaron para el ensayo fueron hilos con una longitud de 500mm y los espesores de los monofilamentos o hilos ensayados oscilan entre 300 micras y 1mm. La separación entre las mordazas tiene un valor aproximado de 650mm y la distancia a medir L 500mm con una tolerancia de 5mm, según norma.

Las velocidades de los ensayos se determinaron acorde con la norma y fueron de 500mm/min. Esta norma acepta también realizar ensayos con una longitud de 250mm para los hilos o monofilamentos con una velocidad de ensayo de 250mm/min. Una vez aplicadas todas las condiciones, se realizaron los ensayos usando unas mordazas de tipo hidráulico con presión máxima de 10Bar y una célula de carga de 10kN.

Las propiedades mecánicas de los poliuretanos dependen de múltiples factores, como son la naturaleza y el peso molecular del segmento flexible y del segmento rígido, la historia térmica y mecánica del material, y las distintas interacciones físico-químicas existentes entre segmentos flexibles y rígidos, esto es, la morfología del poliuretano.

En términos generales, la naturaleza y el peso molecular del segmento flexible tiene gran influencia en la capacidad elastomérica del material durante los ensayos de tracción, mientras que el tipo de segmento rígido y la proporción del mismo en el material determina propiedades físicas como la dureza o rigidez, y la resistencia a la tracción.

Durante el proceso de tracción, en el cual se aplica un esfuerzo sobre el poliuretano, se producen cambios en la orientación y en la movilidad de las estructuras dentro de los dominios de los segmentos flexibles y rígidos.

La elongación inicial, las cadenas de segmento flexible, que en un principio se encuentran en un estado enmarañado, se estiran y se apilan de forma ordenada en la dirección de la tensión aplicada. No obstante, dependiendo de la distinta posición que ocupen las cadenas de segmento flexible en el material inicialmente sin estirar, estas se estiraran en diferentes grados y se colocaran por tanto de forma mas o menos lineal bajo diferentes cargas. Esto implicara, también, variaciones locales de las fuerzas de tracción sobre los microdominios de segmento rígido, estos se deformaran plásticamente durante el proceso de tracción. El proceso de tracción implica la formación de micro-roturas que crecen lentamente hasta un tamaño crítico a partir del cual se propagan rápidamente produciendo finalmente la fractura. [15]

A continuación se muestra un esquema (Figura 46) de los cambios producidos en la morfología del poliuretano. Durante el proceso de tracción: a) morfología del poliuretano en el estado inicial; b) desenmarañamiento, elongación de las cadenas de segmento flexible, orientación de los dominios de segmento rígido y posterior deslizamiento de los bloques de segmento rígido entre si.

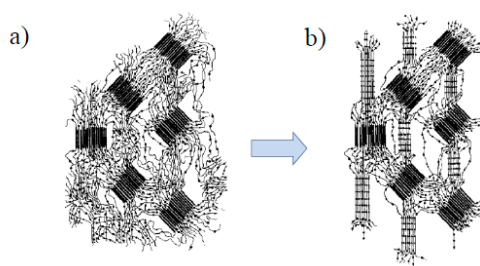


Figura 46. Esquema de los cambios producidos en la morfología del poliuretano [15]

C. Caracterización termo-eléctrica

En este análisis se pudo demostrar que el efecto de memoria de forma estimulado por el voltaje dependía directamente del porcentaje en peso (%wt) de MWCNTs incorporados a la matriz de SMPU. Durante el análisis de las propiedades termo-eléctricas de los distintos monofilamentos, se hizo pasar una corriente constante con una fuente de tensión de corriente continua y a través de dos electrodos exteriores pinzados sobre el monofilamento en cada uno de sus extremos se midió el voltaje y la intensidad de corriente obtenida in situ. También para cada una de las mediciones se hizo uso de una cámara térmica para observar la temperatura alcanzada durante el paso de corriente a través del material compuesto. [16]

El voltaje estuvo en todo momento limitado por la propia fuente de voltaje a un valor máximo de 60V. Fue aplicado el mismo valor en todo momento para las diferentes composiciones % wt de MWCNTs.

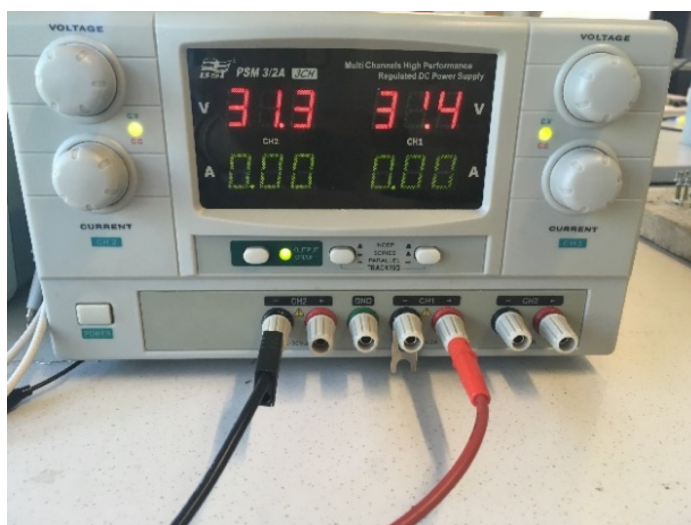


Figura 47. Fuente de voltaje EXTECH®

Se observa en la Figura 47 el equipo utilizado. Es una fuente de tensión DC regulada que tiene 3 salidas de alta precisión, siendo dos de estas completamente ajustables y la otra semi-ajustable. Las dos salidas ajustables pueden ser configuradas por el usuario para obtener voltaje o corriente constante.

Entre sus características tenemos que:

- Cuenta con dos salidas ajustables para un voltaje constante (0 a 30V) y corriente constante (0 a 5A).
- Las salidas también pueden brindar en modo serie hasta 60V y en paralelo 10V.
- Tiene protección contra sobrecarga y cortocircuito.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Extrusión de monofilamentos

Podemos considerar que se logró el objetivo de obtener monofilamentos mediante extrusión, a pesar de los inconvenientes que se dieron durante las diferentes etapas de procesado.

Uno de los problemas más importantes tuvo lugar por un cambio en la viscosidad durante la fabricación de los monofilamentos, esto era debido a la incorporación de distintas cargas de MWCNTs. Otro problema importante fue afrontar la degradación del polímero (SMPU), debido a su elevada sensibilidad a la temperatura de procesamiento. Estas limitaciones hacen que sea un material complejo y difícil de procesar, dado que la ventana de trabajo resulta muy limitada.

En los monofilamentos obtenidos no se observaron defectos típicos de extrusión como por ejemplo son las contracciones o la piel de tiburón. No obstante, en el momento de poner en marcha la extrusora hubo mucha inestabilidad al inicio, siendo en ocasiones realmente complicado alcanzar las condiciones óptimas de procesado. Por ello hubo variaciones en el rendimiento de la extrusora y la generación de muchos residuos.

El único defecto observado en los monofilamentos de SMPU6520 fueron unas marcas irregulares superficiales (Figura 48). Estos defectos se observaron en un microscopio óptico con la finalidad de poder ver como era la geometría del defecto y así poder deducir cual era el origen del mismo.

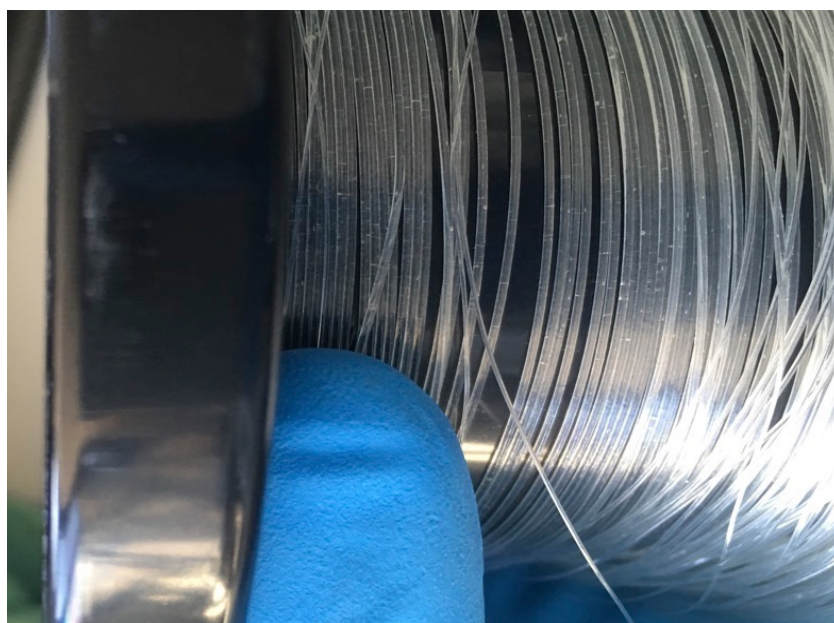


Figura 48. Defectos superficiales irregulares presentes en una bobina de SMPU6520

Así se pudo deducir que estas marcas irregulares son burbujas de aire atrapado en el monofilamento SMPU provenientes de gases de descomposición generados durante la extrusión debido a que las temperaturas recomendadas por el fabricante de la granza resultaron excesivamente elevadas en nuestros equipos.

En la Figuras 49 y 50 se pueden observar las imágenes de estos defectos tomadas desde un microscopio óptico. Estos defectos solo tuvieron lugar durante la etapa inicial del proyecto, una vez solventados, se procedió a la fabricación de los monofilamentos de SMPU6520 puro y los compuestos de SMPU4520/MWCNTs.

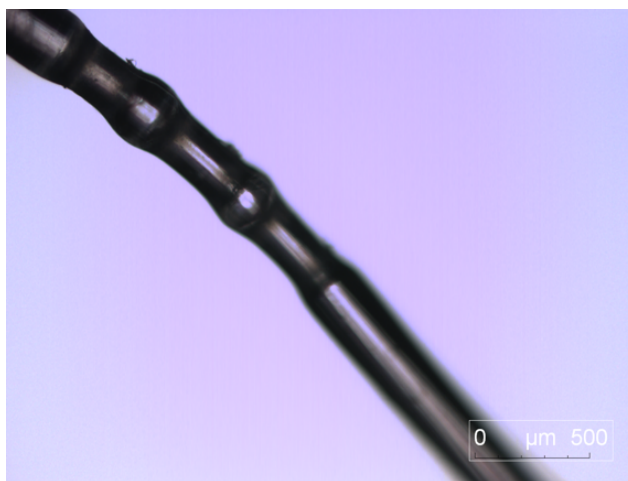


Figura 49. Burbuja interna en monofilamento de SMPU6520

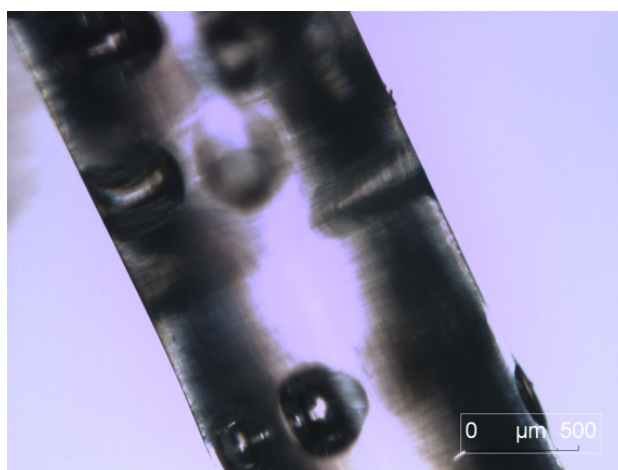


Figura 50. Burbuja superficial en monofilamento de SMPU6520

B. Comportamiento térmico y físico-químico

a) Ensayo DSC

El análisis del comportamiento térmico de los monofilamentos se realizó mediante DSC, tal y como se refiere en la sección 6 a). En este ensayo se evaluaron las variaciones en los parámetros térmicos principales debidas a la adicción de diferentes %wt de MWCNTs a la matriz de SMPU. Se prestó especial atención a como se veía afectada la temperatura de transición vítrea (T_g) dado que el parámetro térmico es el más relevante.

Los gráficos del flujo de calor en función de las temperaturas son obtenidos mediante el procedimiento ya explicado anteriormente. Dichos gráficos ofrecen la información del historial de procesamiento de las muestras y permiten calcular los parámetros y las transiciones térmicas características de cada material.

Los parámetros térmicos analizados fueron los siguientes: temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización en frío (T_{cc}), entalpía de cristalización en frío (ΔH_{cc}), la entalpía de fusión cristalina (ΔH_m) y la temperatura de fusión cristalina (T_m).

En la Tabla 15 podemos observar un resumen de todas las transiciones térmicas analizadas:

Tabla 15. Transiciones térmicas analizadas a partir del ensayo DSC

Transición	Características	Parámetros
Transición vítrea	Endotérmica	T_g : Temperatura de transición vítrea
Cristalización en frío	Exotérmica	T_{cc} : Temperatura de cristalización en frío
		ΔH_{cc} : Variación de la entalpía en la cristalización
Fusión	Endotérmica	T_m : Temperatura de fusión
		ΔH_m : Variación de la entalpía en la fusión

Los datos obtenidos muestran las tres gráficas de cada muestra analizada. La gráfica azul corresponde al primer calentamiento, la roja al enfriamiento y por último la verde al segundo calentamiento.

A continuación se muestran todos los gráficos obtenidos para cada una de las muestras analizadas (Figuras 50, 51, 52, 53 y 54). Además se presenta un resumen con todos los parámetros térmicos obtenidos para cada muestra en la Tabla 16.

Tabla 16. Resumen de los parámetros térmicos medidos

Parámetros	MONOFILAMENTO SMPU6520	GRANZA SMPU4520	3% MWCNTs 97% SMPU4520	5%MWCNTs 95% SMPU4520	8%MWCNTs 92% SMPU4520
T _g (°C)	60,05	46,85	35,62	34,47	35,91
T _{cc1} (°C)	56,99	47,42	133,98	132,26	134,04
T _{cc2} (°C)	n/a	n/a	67,46	70,72	68,32
AH _{cc1} (J*g ⁻¹)	n/a	n/a	5,834	6,901	4,315
Ah _{cc 2} (J*g ⁻¹)	n/a	n/a	4,468	5,265	4,649
T _m (°C)	153,44	154,91	177,98	176,28	124,76
Ah _m (J*g ⁻¹)	0,8812	0,3397	0,477	0,8694	7,211

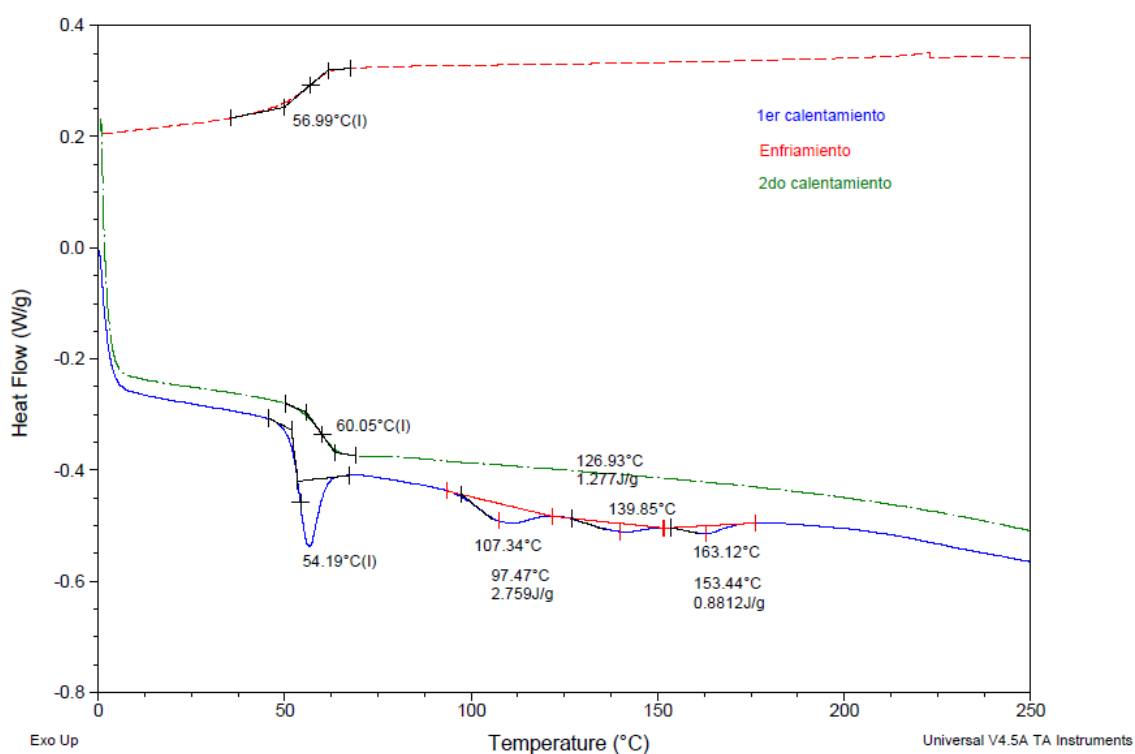


Figura 51. Curva calorimétrica obtenida para monofilamento de SMPU6520 puro

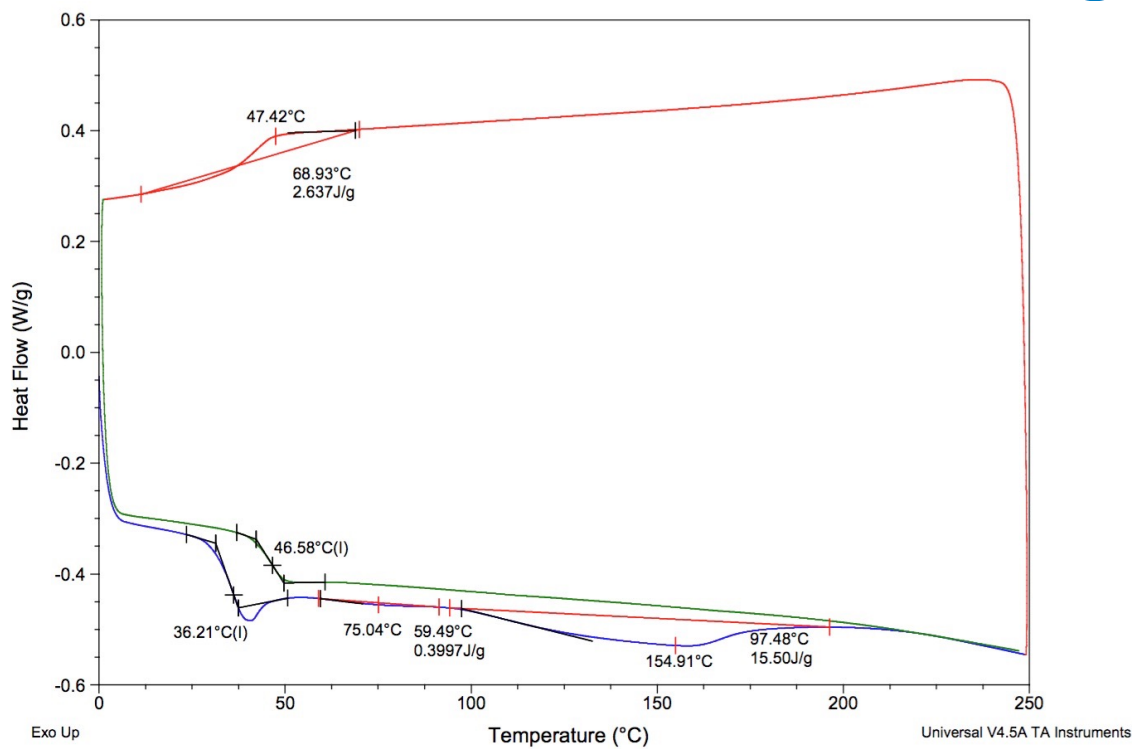


Figura 52. Curva calorimétrica obtenida para granza de SMPU4520

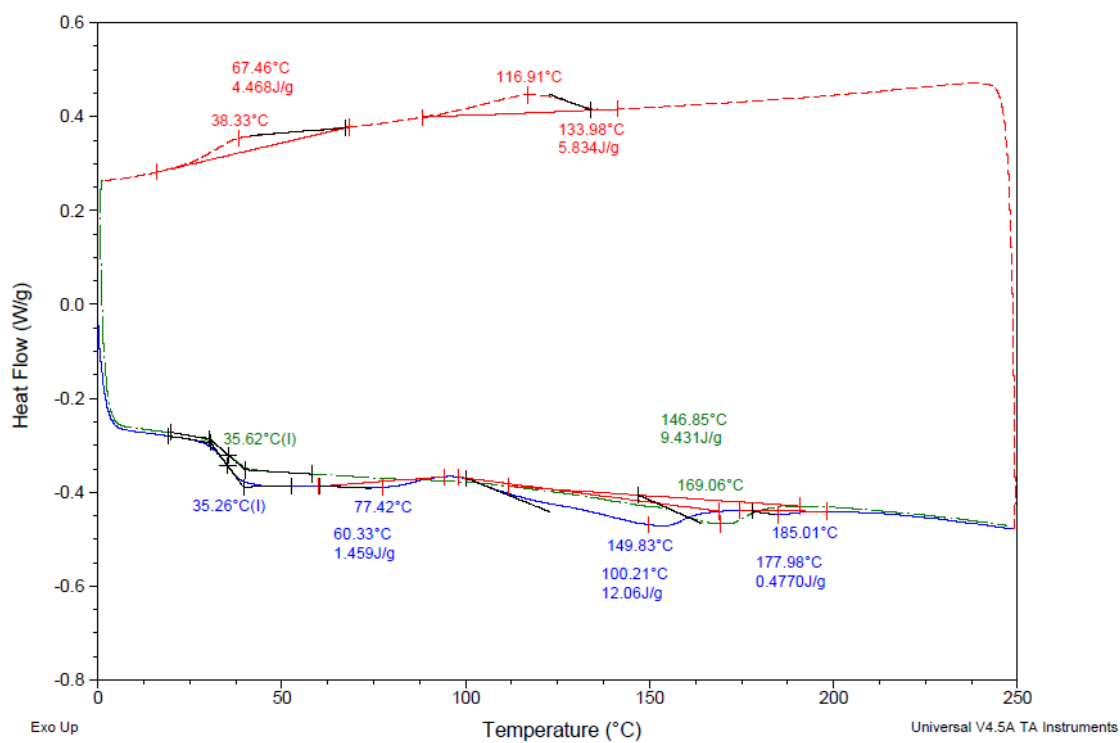


Figura 53. Curva calorimétrica de la bobina B5 con 3%MWCNTs + 97% SMPU4520

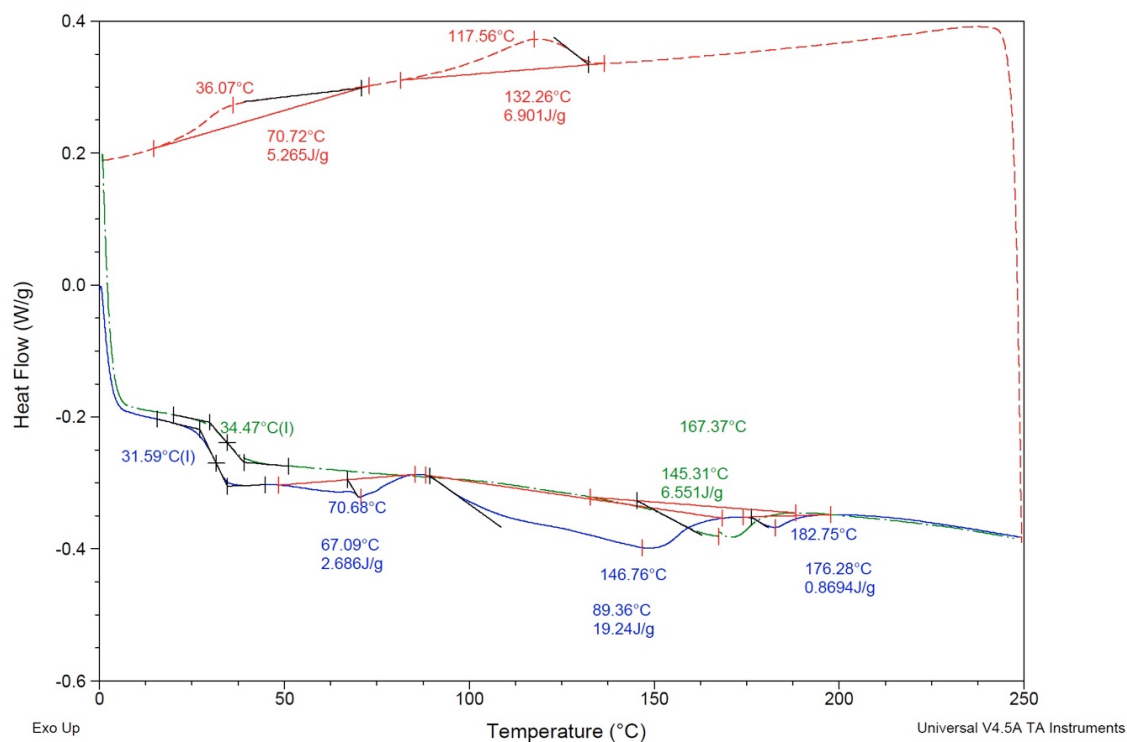


Figura 54. Curva calorimétrica de la bobina B4 con 5%MWCNTs + 95% SMPU4520.

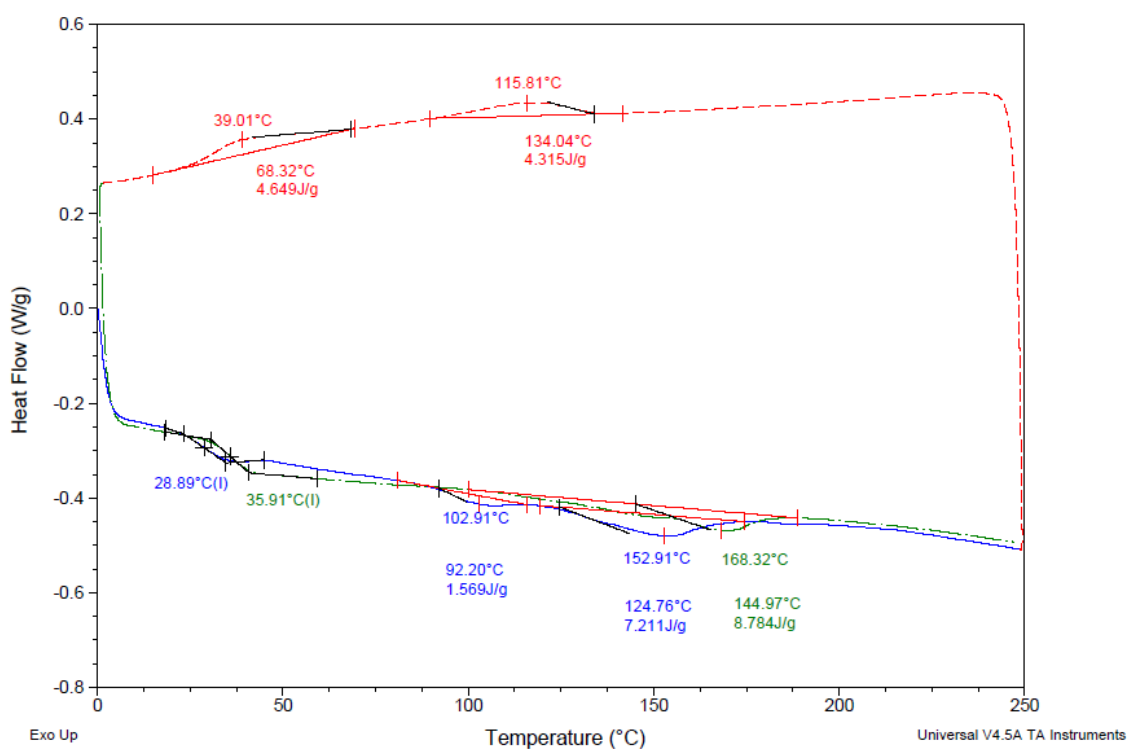


Figura 55. Curva calorimétrica de la bobina B8 con 8%MWCNTs + 92% SMPU4520

La información que aporta el primer calentamiento es la situación de partida, producida por la historia térmica que se le ha dado al material, como su cristalinidad y el envejecimiento físico. Este primer barrido permite obtener información sobre la morfología generada tras la extrusión de los monofilamentos. En nuestro análisis nos centramos únicamente en el segundo barrido, donde toda la historia térmica fue eliminada. El objetivo era averiguar la temperatura de transición vítrea, dado que este parámetro es el que nos indicará a que temperatura podemos empezar a deformar el material SMPU/MWCNTs para obtener una forma deseada. Esto es activar la propiedad de efecto de memoria de forma.

La temperatura de transición vítrea (T_g) es un parámetro que proporciona información sobre las interacciones de los MWCNTs con el SMPU. Los datos obtenidos de los ensayos realizados muestran claramente que al añadir cargas de MWCNTs la temperatura de transición vítrea se ve modificada.

Se analizó primeramente el SMPU6520 para tenerlo como referencia, dado que fue el primer material con el que se trabajó en el proceso de extrusión para la obtención de monofilamentos. Este grado presenta una temperatura de transición vítrea de 65°C y los datos obtenidos en el análisis DSC se observa un valor de T_g de $60,05^{\circ}\text{C}$. Constatamos que este valor no difiere sustancialmente del que facilita el fabricante. Se realizó un DSC también de la grana de SMPU4520 (Figura 52) para tenerlo como referencia, dado que es el grado de SMPU con el que se trabajó en la fabricación de los compuestos SMPU/MWCNTs.

Posteriormente se analizaron todas las temperaturas de transición vítreas de los nuevos compuestos SMPU4520/MWCNTs formulados. En este caso el grado de SMPU4520 utilizado es distinto al SMPU6520, por lo que la temperatura de transición vítrea era de 45°C y no de 65°C .

Partiendo de un material con una temperatura de transición vítrea de 45°C , analizamos como se ve afectado este parámetro para cada de las distintas formulaciones. La T_g para cada formulación de 3%, 5% y 8% MWCNTs es respectivamente de $35,62^{\circ}\text{C}$, $34,47^{\circ}\text{C}$ y 35°C . Existe una diferencia de aproximadamente 10°C entre la temperatura de transición vítrea para el material con %wt de MWCNTs y sin MWCNTs.

Esta diferencia de temperatura T_g implica cambios importantes a la hora de manipular el material compuesto. Es decir, la temperatura para obtener la propiedad de memoria de forma no es de 45°C sino que es de 35°C . Por lo que si queremos deformar este material y volver a la forma inicial tenemos que tener en cuenta que la temperatura de activación ahora estará por encima de los 35°C . Este cambio es muy importante y debe tenerse en cuenta en las posibles aplicaciones del material.

b) Ensayo TGA [5]

La gráfica de TGA obtenida (Figura 56) para un SMPU6520 representa la descomposición de la muestra en un proceso simple concordando con los datos que figuran en la literatura que figuran en la literatura (ver sección 6.b).

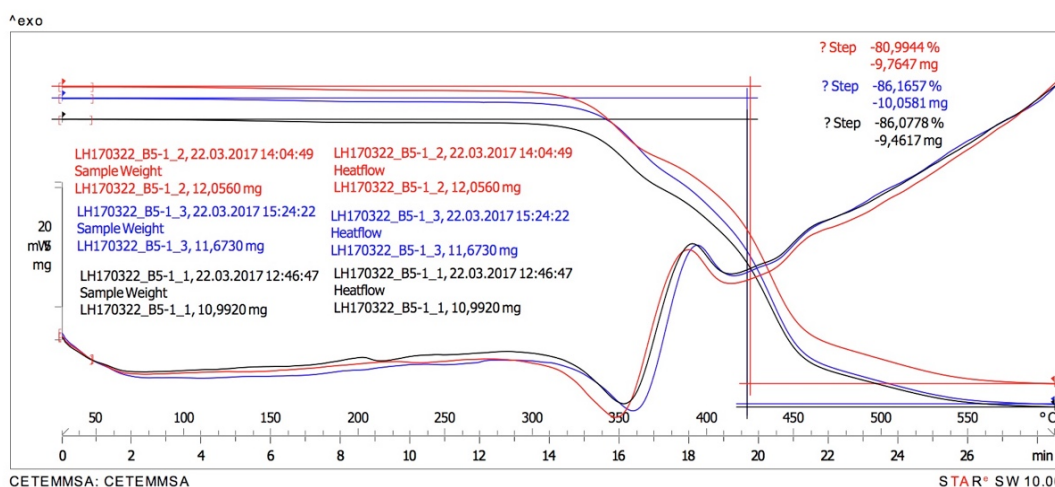


Figura 56. Curvas TGA para distintas muestras de un monofilamento de SMPU6520

Analizando las tres curvas obtenidas para el polímero SMPU6520, la primera caída de la curva termogravimétrica corresponde a la descomposición del enlace uretano en el isocianato, por lo que estaría relacionado con la degradación del segmento duro (HS), teniendo esto lugar a una temperatura aproximada de 350°C.

La segunda caída corresponde a la rotura de los enlaces ester del polioli (SS), segmentos blandos, teniendo esto lugar a una temperatura aproximada de 450°C.

Finalmente la última caída corresponde a la degradación de los residuos de ambos segmentos, esto se inicia a una temperatura de 530°C y finaliza cuando se alcanzan los 550°C.

Como ya es sabido los poliuretanos son polímeros altamente sensibles a la hidrólisis, por lo que muchos de ellos previamente antes de ser procesados deben haber pasado por un tratamiento de secado.

Teniendo en cuenta la posibilidad de absorción de agua por parte del polímero SMPU6520 comprobamos que no había ninguna pérdida de peso por debajo de los 100°C por lo que venía a indicarnos que el proceso de secado del material fue el adecuado, no quedando humedad remanente en el material.

c) Ensayo MVR

Debemos tener en cuenta que el valor de MVR no es parámetro totalmente intrínseco del material, dado que depende de numerosas variables experimentales tales como la temperatura del ensayo, la presión, la carga colocada en el pistón, la precisión y la experiencia del operador, así como de variables intrínsecas del material, como peso molecular y la distribución de pesos moleculares.

Tomando un trabajo experimental como referencia [25] se obtuvieron diversos resultados de ensayos de MVR para un poliuretano convencional (TPU). A continuación se recogen los datos en la Tabla 17. En esta tabla es posible corroborar la sensibilidad a la degradación que presenta el TPU con el aumento de la temperatura de procesamiento. Estos datos nos han servido como referencia con los ensayos de MVR realizados al poliuretano con memoria de forma (SMPU).

Tabla 17. Resultados de MVR para las diferentes condiciones de procesado en un TPU

Muestras	MVR (cm ³ /10min)
TPU (180°C)	5,00 ± 0,51
TPU (190°C)	6,23 ± 0,98
TPU (200°C)	11,46 ± 0,99

Estos resultados evidencian el hecho de que el material cambia sus propiedades reológicas al ser sometido a un proceso de extrusión. Además, es posible apuntar que al aumentar la temperatura de procesamiento del material, el mecanismo de ruptura de cadenas de alto peso molecular, se da más rápido y esto junto a las altas velocidades de deformación a las que es sometido el material, traen como consecuencia la ruptura de cadenas en el polímero. Dichas cadenas presentes en el material facilitarían el flujo y por ello, la fluidez del sistema será más elevada.

El proceso de extrusión implica siempre, en mayor o menor medida una degradación molecular del polímero. En el caso de nuestro SMPU6520 sufre degradación por efecto de la temperatura y de la velocidad de cizalla. El peso molecular disminuye por el proceso de extrusión y así se ve reflejado con un aumento del MVR, tal y como se muestra en la Tabla 18. En esta tabla se recogen los datos para dos muestras, una de granza y otra de monofilamento.

Tabla 18. Resumen de los parámetros de MVR para monofilamento de SMPU6520

Muestras	MVR
Granza SMPU6520	5,81 ± 0,69 cm ³ /10min
Monofilamento SMPU6520	9,56 ± 0,58 cm ³ /10min

Una vez analizado el material SMPU6520 puro se analizó el material compuesto SMPU4520/MWCNTs. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 19. Existe una gran diferencia de los datos obtenidos en la Tabla 18 con respecto a la Tabla 19.

Tabla 19. Resumen de los parámetros de MVR para granza y monofilamento de SMPU6520/MWCNTs

Muestras	MVR
Granza SMP4520 + 3%MWCNTs	$27,73 \pm 2,23 \text{ cm}^3/10\text{min}$
Monofilamento SMPU4520 + 3%MWCNTs	$45,96 \pm 2,77 \text{ cm}^3/10\text{min}$
Granza SMPU4520 + 5%MWCNTs	$26,10 \pm 3,90 \text{ cm}^3/10\text{min}$
Monofilamento SMPU4520 + 5%MWCNTs	$45,48 \pm 2,90 \text{ cm}^3/10\text{min}$
Granza SMPU4520 + 8%MWCNTs	$26,91 \pm 3,50 \text{ cm}^3/10\text{min}$
Monofilamento SMPU4520 + 8%MWCNTs	$45,58 \pm 2,90 \text{ cm}^3/10\text{min}$

Los datos que se recogen en la Tabla 19 muestran una tendencia similar para cada formulación. Un aumento de aproximadamente el doble para los valores de MVR del monofilamento. No se observaron diferencias importantes entre las distintas formulaciones, siendo similares en las tres formulaciones analizadas. Se obtienen valores entorno a $26,00 \text{ cm}^3/10\text{min}$ para la distintas granzas analizadas y de $45,00 \text{ cm}^3/10\text{min}$ para los monofilamentos.

La aditivación con nanotubos de carbono (MWCNTs) supone un cambio ostensible en los valores de índice de fluidez volumétrico y esto es debido a que al añadir estas cargas el material presenta una menor viscosidad.

Se puede concluir que la adición de MWCNTs provoca una mayor fluidez del SMPU, pudiendo enmascarar pequeños efectos de degradación. Una degradación del SMPU se traduciría en una disminución de la fluidez de la mezcla a causa de la reticulación de las cadenas del polímero. En todo caso estos efectos de degradación no serían suficientemente importantes como para afectar a las propiedades del SMPU de forma significativa.

d) Ensayo de espectroscopia IR

Los espectros fueron realizados bajo una resolución de 4 cm^{-1} , 32 barridos y un rango entre 4000 y 600 cm^{-1} , con un espectrofotómetro de infrarrojos por transformada de fourier Agilent Technologies CARY 630. Gracias a la aplicación de esta técnica se identificaron las bandas características del SMPU. La finalidad de este ensayo es poder afirmar y corroborar que el material SMPU pertenece a la familia de los poliuretanos.

Los gráfica obtenida del ensayo FT-ir realizado al SMPU, que se muestra en la Figura 57, permite observar las doce bandas correspondientes a los grupos característicos presentes en los poliuretanos.

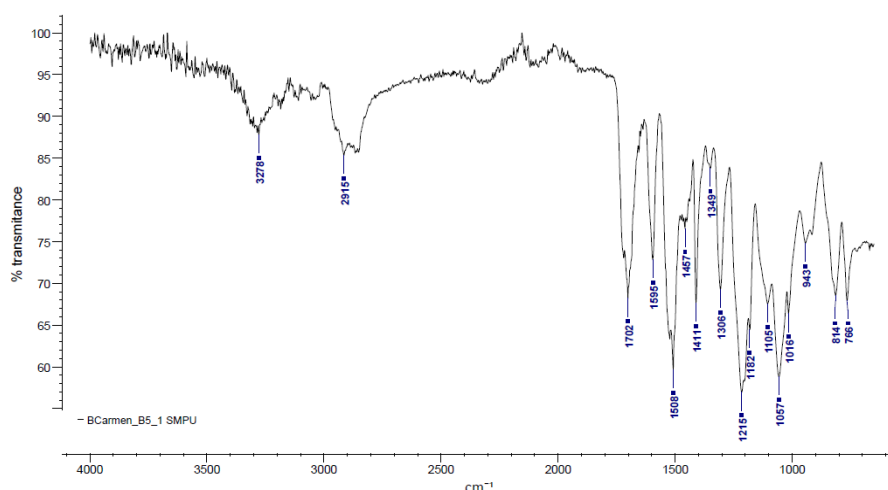


Figura 57. Ensayo IR del SMPU6520

En la Tabla 20 se recogen las principales bandas del SMPU6520 observadas en el espectro infrarrojo.

Tabla 20. Bandas principales del SMPU6520

SMPU6520
Localización(cm^{-1})
3278
2915
1702
1595
1508
1411
1306
1215
1057
814
766

Podemos afirmar que las bandas encontradas en nuestro material SMPU6520 coinciden con las bandas típicas de un poliuretano que aparecen representadas en la Tabla 14 junto con la asignación de cada grupo químico y la vibración característica de cada uno.

trata de un poliuretano poliéster aromático porque en su espectro infrarrojo aparecen bandas de absorción propias de estos grupos, 1600cm^{-1} propias de los dobles enlaces que existen entre los átomos C-C de los grupos aromáticos y no presenta absorciones C-O-C a 2850cm^{-1} propias de los grupos polieter.

C. Comportamiento mecánico

Tras analizar el comportamiento térmico mediante diversos ensayos se continuó con la caracterización mecánica de los monofilamentos mediante ensayos de tracción uniaxial. El ensayo de tracción es un ensayo mecánico que ofrece una gran variedad de datos sobre el comportamiento del material, siendo así uno de los ensayos más importantes a la hora a la hora de conocer y entender la respuesta mecánica de los materiales.

En la realización de todos los ensayos se llevo a cabo el procedimiento descrito en el sección B “Caracterización mecánica” en el apartado “a”). Se realiza un análisis de cómo es el mecanismo de deformación y como cambia el comportamiento mecánico de los monofilamentos de SMPU tras añadir distintas concentraciones de cargas de MWCNTs.

Es sabido que las propiedades mecánicas de los poliuretanos dependen en gran parte de su estructura molecular, de su cristalinidad y del nivel de orientación inducido al material durante el proceso de transformación. Por lo que para entender mejor este comportamiento mecánico serán evaluados distintos parámetros, como por ejemplo:

- Tensión máxima nominal: la fuerza máxima que resiste el material antes de romper. F_{\max} (N/mm² o MPa)
- Deformación máxima nominal: la deformación máxima que soporta el material antes de romperse. dL_{\max} (%)
- Módulo de elasticidad o módulo de young (E): es la relación entre la tensión aplicada y la deformación adquirida en el tramo lineal de la curva tensión-deformación (región elástica). Es calculada mediante la tangente a la recta en el tramo lineal y sus unidades son MPa o N/mm².
- Energía de rotura: también llamada tenacidad, es el área bajo la curva tensión-deformación que indica la energía que ha sido necesario aportar al material para que éste se rompa. Tenacidad (N/mm² o J/mm³)

En la Tabla 21 se resumen los valores medios obtenidos de dichos parámetros:

Tabla 21. Resumen de los parámetros mecánicos medios obtenidos para monofilamentos con diámetro de 0,9mm

Formulación	Fmax (N/mm ²)	dLmax (%)	E (MPa)	Tenacidad (J/mm ³)
SMPU	8,20	83,9	1018,17±95,11	57,6±3,7
SMPU+3%MWCNTs	15,13	235	904,66±80,13	21,9±2,1
SMPU+5%MWCNTs	15,50	190	883,08±85,22	21,8±1,9
SMPU+8%MWCNTs	22,30	140	653,82±71,26	31,5±1,6

A continuación se muestran las gráficas más representativas obtenidas para las distintas formulaciones SMPU4520/MWCNTs (Figuras 57, 58, 59 y 60).

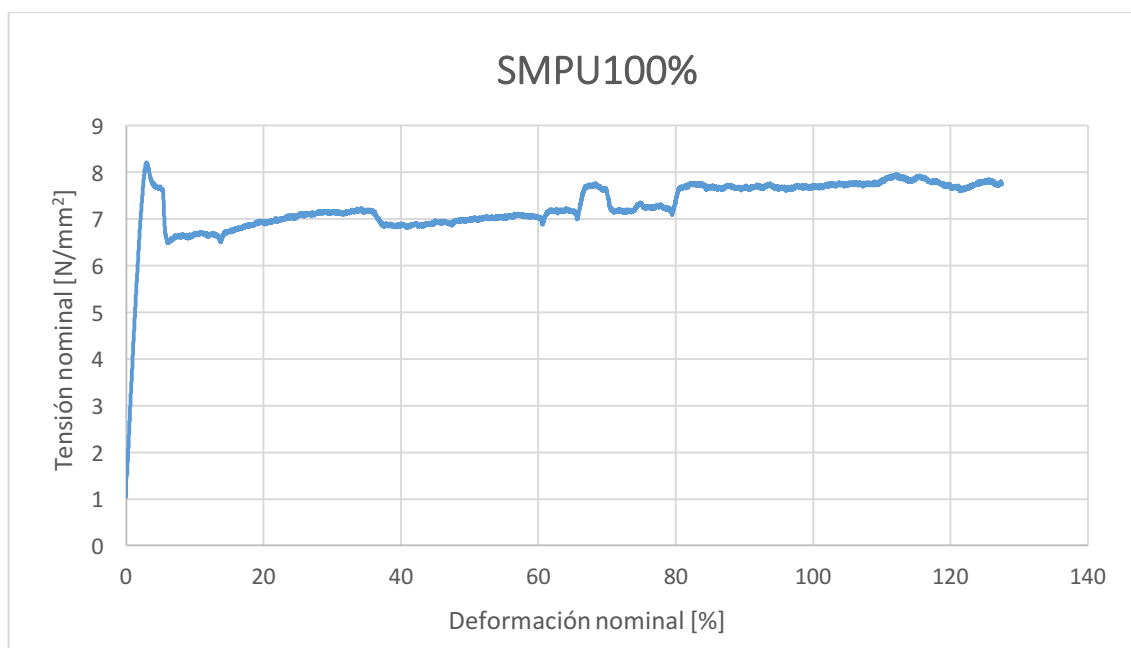


Figura 58. Curva tracción de un polímero con memoria de forma (SMPU6520)

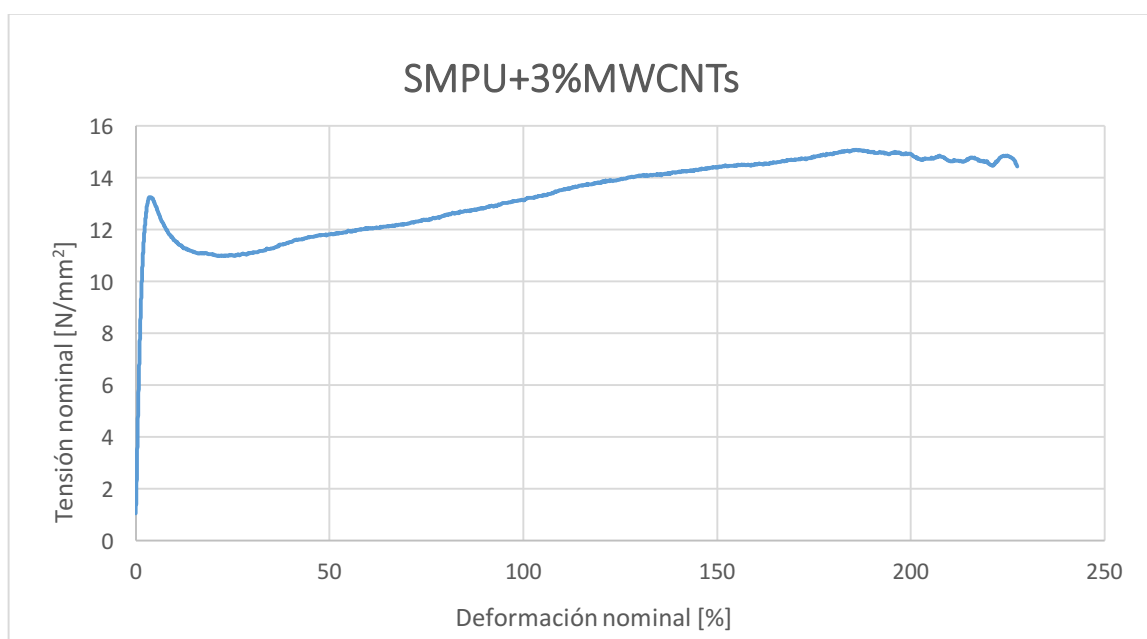


Figura 59. Curva tracción de un polímero con memoria de forma (SMPU4520) con un 3% de MWCNTs

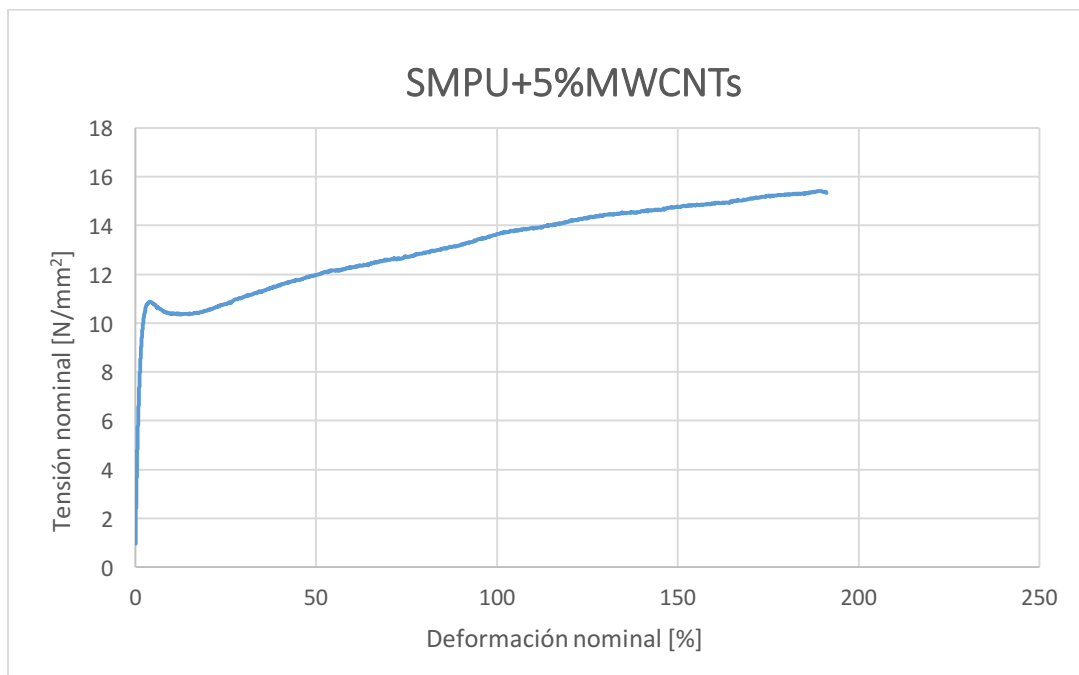


Figura 60. Curva tracción de un polímero con memoria de forma (SMPU4520) con un 5% de MWCNTs

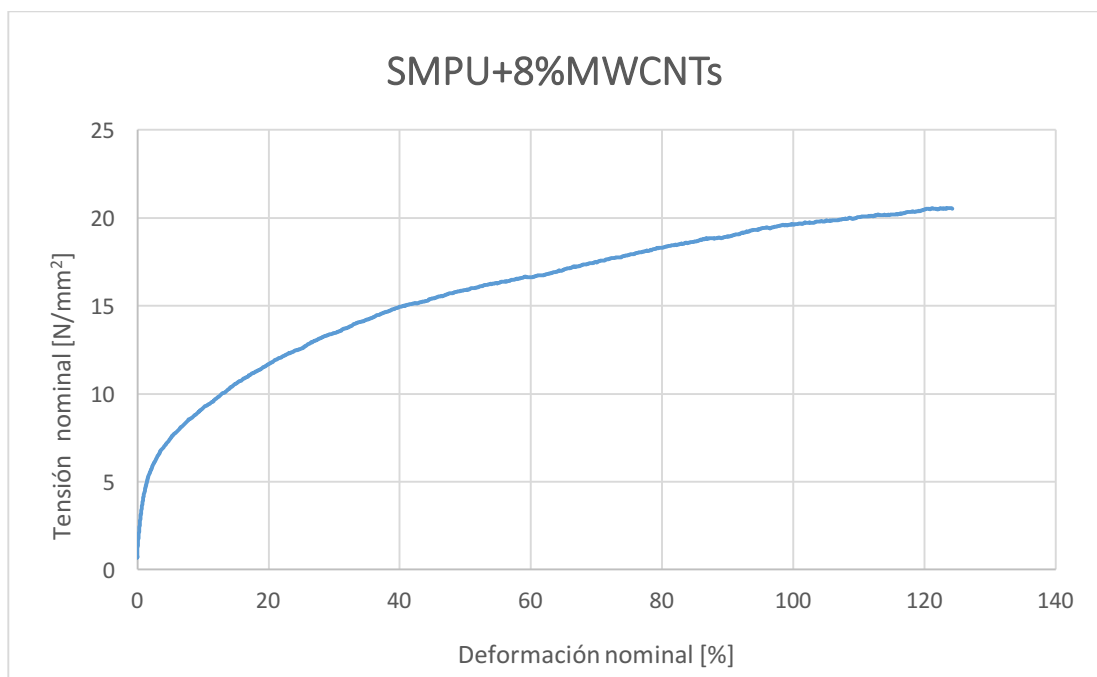


Figura 61. Curva tracción de un polímero con memoria de forma (SMPU4520) con un 8% de MWCNTs

La primera gráfica obtenida (Figura 58) representa el comportamiento típico de un material con memoria de forma. Se observan unos picos de “súbidas y bajadas” a lo largo de toda la curva de tracción en la zona plástica. En esta curva se puede apreciar una zona elástica lineal y una formación de cuello clara en el momento de cedencia durante la sollicitación en los ensayos.

En la Figura 62 se observa como varia el espesor del monofilamento durante el ensayo de tracción, efecto relacionado con los picos que se observan en la gráfica 58. Este fenómeno se podría atribuir al fenómeno de endurecimiento por deformación que presenta el material sobre el primer cuello formado, y que propicia la cedencia de otras zonas a lo largo de toda la sección del monofilamento.

Respecto a la deformación del SMPU6520, este se deforma alcanzando valores superiores al 100% antes de llegar a la rotura (Figura 58). Este material presenta una gran capacidad de deformación plástica que puede ser recuperada totalmente al calentar el polímero por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g).

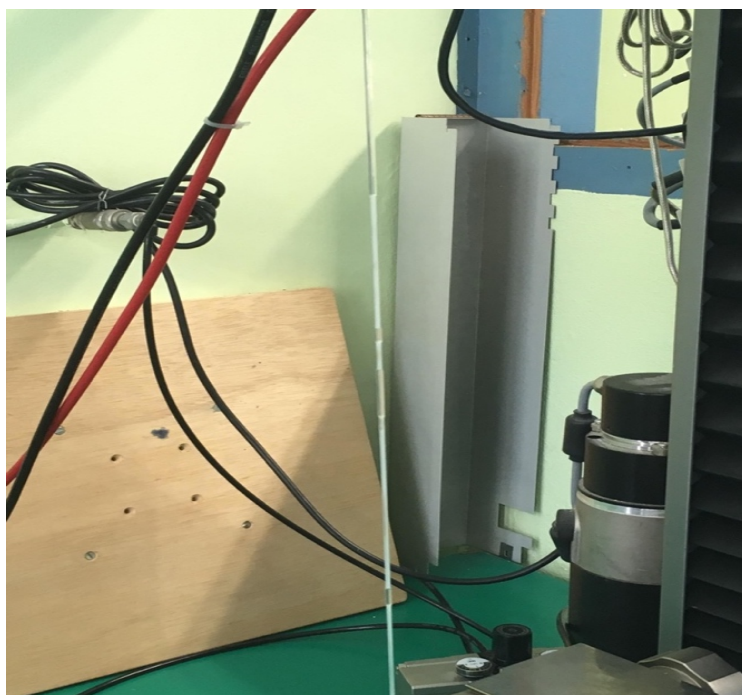


Figura 62. Ensayo de tracción para un monofilamento de SMPU6520

Por otro lado, tenemos que los nanotubos de carbono (MWCNTs) tienen notables propiedades mecánicas, como alto módulo de elasticidad y conductividad eléctrica. Por lo que la finalidad en la incorporación de cargas, en este caso MWCNTs, es la de reforzar el material con memoria de forma obtenido y mejorar sus propiedades mecánicas.

Es importante tener en cuenta que la orientación de los nanotubos de carbono incorporados a la matriz depende de las condiciones de procesado. En las operaciones de extrusión en termoplásticos reforzados, los nanotubos muestran una orientación preferente en la dirección principal del flujo de extrusión. Esta orientación preferente de los nanotubos provoca un comportamiento global anisótropo dado que las propiedades mecánicas del compuesto varían según la dirección en la que sean medidas. En este trabajo las medidas siempre serán tomadas en la dirección de extrusión.

Como puede apreciarse en las Figuras 59, 60 y 61 las propiedades mecánicas del material compuesto varían significativamente con respecto al material puro (SMPU). En polímeros semicristalinos, como sería el caso del SMPU, suele aparecer un punto de la curva para el que la tensión alcanza un valor máximo; a dicho punto se le denomina punto de fluencia. Se puede observar en las gráficas como la tensión a fluencia disminuye conforme se aumenta el %wt de MWCNTs incluso llegando a desaparecer en la curva de tracción del SMPU6520 con un 8% de MWCNTs (Figura 61).

Respecto a la tensión máxima nominal esta aumenta pasando de 15,13 N/mm² a 22,30 N/mm² para cargas de 3% y 8% de MWCNTs respectivamente. En la deformación alcanzada los valores difieren mucho, para el SMPU la deformación máxima alcanzada es de 83,9% mientras que para el SMPU con cargas de 3%, 5% y 8% tendríamos deformaciones de 235%, 190% y 140% respectivamente. Se observó como el alargamiento a la ruptura disminuyó con un contenido del 8% de MWCNTs. Esto nos sugiere que las nanopartículas alteran las orientaciones poliméricas a elevadas elongaciones.

Aunque se mejoren algunas propiedades mecánicas, gracias a la incorporación de nanotubos de carbono en la matriz del material termoplástico SMPU, pueden verse afectadas otras propiedades como el módulo elástico (E). El módulo elástico disminuye con la adición de MWCNTs, pasando de valores de 1018,17 MPa a 653,82 MPa para el SMPU puro y SMPU con un 8% de MWCNTs respectivamente.

Podemos concluir que en todos los ensayos realizados una vez alcanzado el valor máximo de deformación y la rotura del mismo se observa una superficie de fractura dúctil en los monofilamentos puros y compuestos. El SMPU con un 8% de MWCNTs presenta un comportamiento dúctil similar al caucho, mientras que la curva de tracción obtenida es completamente distinta a las del material con un 3% y 5% de MWCNTs, estos presentan un comportamiento dúctil con formación de cuello. Toda incorporación de una segunda fase a una matriz polimérica implica cambios en su estructura y por tanto en su comportamiento mecánico, como se observa al comparar el material puro y el material compuesto. El comportamiento del compuesto con un 8% de MWCNTs difiere del comportamiento de los otros dos compuestos, 3% y 5% MWCNTs. Probablemente dicho comportamiento es debido a un excesivo contenido en cargas de MWCNTs.

Por lo tanto es necesario llegar a un compromiso entre la adición de cargas y el efecto de memoria de forma. En nuestro trabajo el porcentaje de 5% de MWCNTs nos proporciona la relación más óptima entre propiedades mecánicas, conductividad eléctrica y efecto de memoria de forma.

D. Comportamiento termo-eléctrico

La adición de nanotubos de carbono a materiales plásticos supone entre otros cambios aumentar la conductividad eléctrica del polímero por lo que la fabricación de los compuestos (SMPU/MWCNTs) electro-activos requiere del análisis de las propiedades de los mismos.

Como datos de referencia cabe destacar que la resistividad volumétrica de los MWCNTs NC 7000 utilizados es de $10^{-4} \Omega \times \text{cm}$ y la del poliuretano con memoria de forma es de $10^{+10} \Omega \times \text{cm}$. Las medidas tomadas son de monofilamentos con diámetro de 0,9mm.

El voltaje estuvo en todo momento limitado por la propia fuente de voltaje. Se aplicaron valores máximos entorno a 62,8 V y fue aplicado el mismo valor en todo momento para las diferentes composiciones % wt de MWCNTs. En la tabla 22 se muestra un resumen de todos los datos termo-eléctricos obtenidos.

Tabla 22. Resumen de las parámetros termo-eléctricos medidos

Dimensiones Monofilamento		MWCNTs	Voltaje
Longitud (mm)	Diámetro (mm)	(%)	(V)
250	0,9	3	62,8
250	0,9	5	62,8
250	0,9	8	62,8

Tabla 22. Resumen de las parámetros termo-eléctricos medidos

Intensidad _{min}	Intensidad _{max}	Resistividad	T _{min}	T _{max}
(A)	(A)	($\Omega \times \text{cm}$)	(°C)	(°C)
0,01	0,02	5,38E+03	25	30
0,01	0,04	4,97E+03	34	37
0,01	0,06	3,89E+03	37	43

La fórmula para calcular la resistividad es la siguiente:

$$\rho = R \frac{S}{l}$$

en donde R es la resistencia en ohms, S la sección transversal en cm^2 y L la longitud en cm para las dimensiones que tenemos de los monofilamentos cilíndricos.

De la tabla podemos extraer datos relevantes, tales como la resistividad volumétrica y la temperatura alcanzada durante el paso de corriente a través del monofilamento. La resistividad es la inversa de la conductividad eléctrica y su valor describe el comportamiento de un material frente al paso de corriente eléctrica. Un valor alto de resistividad indica que el material es mal conductor mientras que un valor bajo indica que es un buen conductor.

Gracias a este valor sabremos que conductividad tiene el material compuesto y como varia este parámetro en función de las cargas de MWCNTs añadidas y cuanta temperatura es capaz de alcanzar durante el paso de corriente. Ver resultados obtenidos en las Figuras 63 y 64.

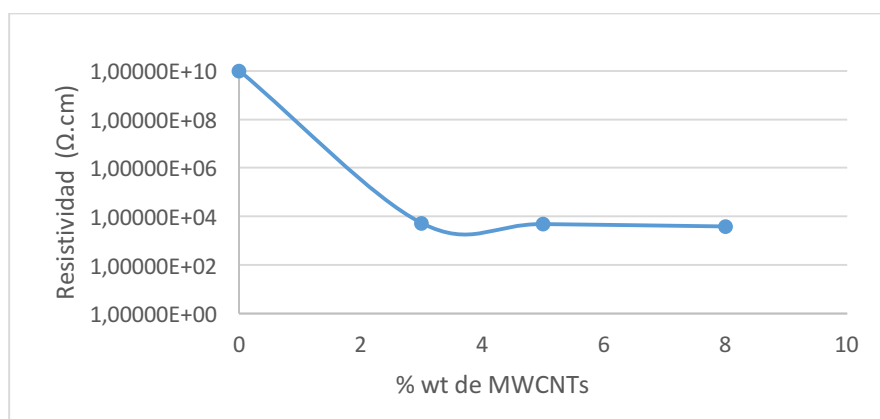


Figura 63. Resistividad volumétrica de los compuestos SMPU/MWCNTs

Las resistividades eléctricas de los compuestos SMPU/MWCNTs para las diferentes fracciones en peso a temperatura ambiente se muestran en la Figura 63. Se observa que al incrementar el contenido en peso de MWCNTs la resistividad eléctrica disminuye, lo cual se atribuye a una buena dispersión de los nanotubos de carbono (MWCNTs) y a su alta conductividad eléctrica.

La resistividad eléctrica entorno a valores 1% y 2% en peso de MWCNTs es mucho más elevada que con respecto a otras. Para la fracción del 3% en peso la resistividad eléctrica disminuyó notablemente. Esta caída abrupta de cinco órdenes de magnitud revela claramente la existencia de un fenómeno de percolación eléctrica.

Es evidente que para la matriz del polímero de memoria de forma, los MWCNTs se dispersan formando una red conductora interconectada y a su vez el contenido de nanotubos necesario para la percolación depende fuertemente de la capacidad de formar una red interconectada con dichos nanotubos.

Podemos inferir que el uso de solventes y equipos de ultrasonidos podría proporcionar una dispersión de los nanotubos de carbono en el polímero con memoria de forma. Estos se distribuirían uniformemente y fácilmente a lo largo de la matriz de SMPU y esto por lo tanto podría dar lugar a un umbral de percolación inferior al 3%.

En la Figura 63 se muestra la intensidad de corriente que pasa a través de los compuestos y la temperatura alcanzada para cada %wt de MWCNTs.

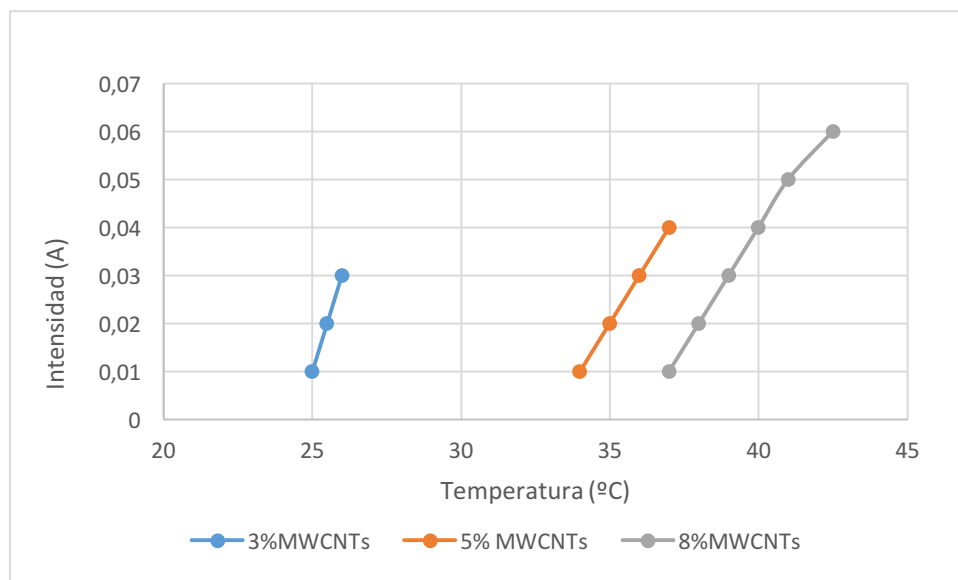


Figura 64. Representación de la intensidad vs temperatura para cada %wt de MWCNTs

El aumento de la temperatura está directamente relacionado con el aumento de la intensidad de corriente a su paso por el material compuesto, que a su vez está relacionada con el voltaje aplicado y el tiempo que transcurre hasta alcanzar la temperatura e intensidad máxima.

La gráfica que relaciona dichos parámetros (Figura 64) es una aproximación de los valores máximos y mínimos que han sido obtenidos tras la medición de 10 probetas de monofilamento con diámetro de 0,9mm para cada concentración de MWCNTs. Esta gráfica representa una aproximación de los datos obtenidos dado que la temperatura no es constante a lo largo de toda la sección de monofilamento. Esto puede ser debido a la no homogeneidad de la dispersión de los nanotubos de carbono a lo largo de toda la matriz polimérica.

Analizando los datos obtenidos para un 3% de MWCNTs la temperatura máxima alcanzada es de unos 30°C para una intensidad de corriente de 0,02 amperios (A). Esta temperatura máxima es insuficiente, teniendo en cuenta que la Tg es de 35°C, y por lo tanto no podríamos provocar el efecto de memoria de forma.

Respecto a las otras dos concentraciones de 5% y 8% de MWCNTs las temperaturas alcanzadas son superiores a la T_g de 35°C , por lo que para este caso si que es posible activar la propiedad efecto de memoria de forma en el monofilamento haciendo uso de la fuente de voltaje. Se muestra a continuación un ejemplo de cómo con ayuda de una cámara térmica podemos medir la temperatura in situ del material a lo largo de toda su sección (ver Figura 65).

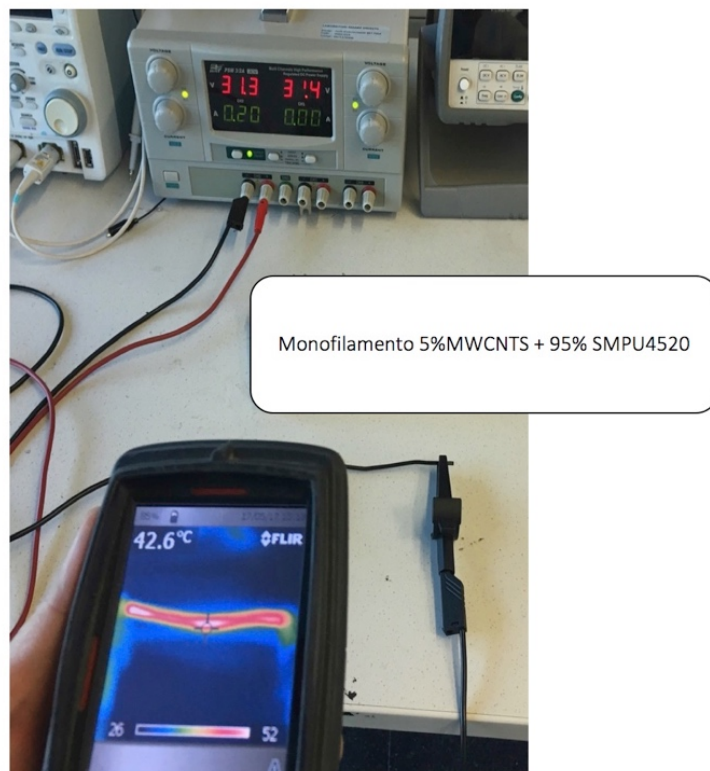


Figura 65. Efecto Joule en un monofilamento de SMPU+5%MWCNTs de 3mm.

8. CONCLUSIONES

Después de analizar los resultados obtenidos en la formulación, extrusión, caracterización y aplicación en impresión 3D del poliuretano con memoria de forma (SMPU) llegamos a una serie de conclusiones que pasamos a exponer.

Extrusión

El proceso de extrusión de los monofilamentos compuestos (SMPU4520/MWCNTs) fue satisfactorio. Se obtuvieron unas 3 bobinas para cada formulación (3%, 5% y 8% de MWCNTs) con diferentes diámetros, en función de la aplicación final del material compuesto.

Todos los problemas de degradación del SMPU, debido a su sensibilidad a la temperatura, fueron resueltos a pesar de la complejidad que tiene este material a la hora de ser procesado.

Comportamiento térmico y físico-químico

- DSC

El DSC permitió determinar las temperaturas de transición vítreas tras la adición de cargas de MWCNTs a la matriz polimérica de SMPU. El estudio mostró que la temperatura de transición vítrea disminuía entorno a unos 10°C para cada una de las formulaciones. La temperatura de transición vítrea del SMPU4520 ($T_g=45^\circ\text{C}$) pasaba a ser de 35°C tanto para la formulación del 3% como la del 5% y 8% MWCNTs.

- TGA

La degradación del SMPU comienza a los 350°C. A esta temperatura comienza la degradación de los segmentos duros del poliuretano, posteriormente a una temperatura de 450°C tiene lugar la degradación de los segmentos blandos. Finalmente a los 530°C se produce la degradación total de todos los residuos de ambos segmentos, duros y blandos.

De los tres ensayos realizados no se observa una pérdida de masa por debajo de los 100°C. Esto nos indica que el secado de la grana de SMPU en el deshumificador a 80°C durante 4 horas es correcto y que la degradación por hidrólisis esta controlada.

- MVR

Los resultados obtenidos evidencian el hecho de que el material cambia sus propiedades reológicas al ser sometido a un proceso de extrusión. También la incorporación de nanotubos de carbono (MWCNTs) supone un cambio ostensible en los valores de índice de fluidez.

La adición de cargas de MWCNTs provoca una mayor fluidez al SMPU, pudiendo enmascarar pequeños efectos de degradación. En todo caso estos no serían suficientemente importantes como para afectar a las propiedades del SMPU de forma significativa.

- IR

Las bandas encontradas en nuestro SMPU6520 coinciden con las bandas típicas de un poliuretano. Se trata de un poliuretano poliéster aromático porque en su espectro infrarrojo aparecen bandas de absorción propias de estos grupos, 1600cm^{-1} propias de los dobles enlaces que existen entre los átomos C-C de los grupos aromáticos y no presenta absorciones C-O-C a 2850cm^{-1} propias de los grupos polieter.

Comportamiento mecánico

Los ensayos de tracción uniaxial empleados para analizar el comportamiento mecánico de los monofilamentos evidenciaron un cambio significativo al incluir cargas de MWCNTs.

Al evaluar los valores de los parámetros mecánicos y su variación en función del %wt de MWCNTs, vemos que los valores tensión (N/mm^2) varían significativamente, mientras que se ve una mejora substancial en la deformación a rotura de los monofilamentos.

Este material presenta una gran capacidad de deformación antes de llegar a la rotura. En este caso se observa que el monofilamento de SMPU puro es capaz de llegar a alcanzar deformaciones superiores al 100% y para el caso de los compuestos del 3% y 5% de MWCNTs deformaciones de hasta el 200%. Sin embargo para el compuesto del 8% en MWCNTs el comportamiento mecánico difiere del resto, alcanzando valores máximos de deformación entorno a un 150%.

El SMPU con un 8% de MWCNTs presenta un comportamiento dúctil similar al caucho, mientras que la curva de tracción obtenida es completamente distinta a las del material con un 3% y 5% de MWCNTs, estos presentan un comportamiento dúctil con formación de cuello.

Aunque se mejoren las propiedades mecánicas gracias a la incorporación de nanotubos de carbono en la matriz del material termoplástico SMPU, pueden verse afectadas otras propiedades como recuperación y fijación de las formas temporal y permanente del polímero SMPU, y módulo elástico. El módulo elástico disminuye con la adición de MWCNTs.

Comportamiento termo-eléctrico

En este análisis se pudo demostrar que el efecto de memoria de forma estimulado por el voltaje dependía directamente del porcentaje en peso (%wt) de MWCNTs incorporados a la matriz de SMPU.

La adición de distintos % wt de MWCNTs permitió alcanzar el objetivo de crear el efecto joule en los monofilamentos de SMPU4520 con diámetro de 0,9mm. Pero sólo para los compuestos con un 5% y 8% de MWCNTs se consiguieron obtener temperaturas superiores a 35°C, quedando descartado el compuesto del 3% MWCNTs dado que al no alcanzar un valor superior a 35°C la propiedad de memoria de forma no puede ser “activada”.

Impresión en 3D

A pesar de ser un proceso de fabricación fácil y sencillo se tuvieron que realizar numerosos ensayos en diferentes modelos de impresoras 3D. Quedo descartado el modelo Prusa i3 MK2S debido a que no se consiguió imprimir el monofilamento de SMPU6520 a una temperatura de 185°C.

Finalmente de los objetos fabricados con el modelo de impresora 3DBCN se consiguió obtener una lámina con excelentes propiedades de memoria de forma a partir de un monofilamento de 3mm de SMPU6520 y una temperatura de impresión de 185°C.

Propuestas de continuidad

Como propuestas futuras para la continuidad de este estudio de investigación se plantean las siguientes ideas:

- Estudio de las propiedades mecánicas del material SMPU mediante Ensayos de Tracción Uniaxial siguiendo la norma ASTM-D638.
- Estudio de conductividad térmica del material SMPU/MWCNTs siguiendo la norma ASTM C-177.
- Utilización de otro tipo de aditivos o incorporar MWCNTs con un aspect ratio más elevado. ($L/R=1000$) y tratamiento por plasma de los MWCNTs para la activación de los mismos antes de su incorporación en la matriz polimérica de SMPU.
- Observación de la dispersión de los MWNCTs en la matriz de SMPU mediante microscopio electrónico de barrido (SEM).
- Evaluación y cuantificación de las propiedades de memoria de forma de las muestras preparadas mediante la determinación de los parámetros “Shape Recovery Time” y “Shape Fixity” aparte de la realización de un “Thermo-Mechanical Cycle Test”.
- Continuar con la aplicación del SMPU en el campo de la impresión 3D. Fabricación de otros prototipos con los distintos monofilamentos conductivos de SMPU/MWCNTs fabricados vía extrusión en EURECAT Cerdanyola.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Malmierca, M. A., Mora-Barrantes, I., Posadas, P., González-Jiménez, A., Marcos-Fernández et al. (2012). Polímeros con memoria de forma : Un nuevo horizonte para los elastómeros. *Revista de Plásticos Modernos*, 104(671), 105–112.
- [2] Klemas, J. (2002). Materiales inteligentes Aleaciones metálicas y polímeros con memoria de forma **. *Revista CES MEDICINA*, 16(2), 9–19.
- [3] Dg-, D. G. (2011). Polímeros con Memoria de Forma Polímeros con Memoria de Forma, 1–15.
- [4] Leng, J., Lan, X., Liu, Y., & Du, S. (2011). Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. *Progress in Materials Science*, 56(7), 1077–1135.
- [5] Jiri George, D. (2007). 9 - Thermoplastic Polyurethane Elastomers, 215–234.
- [6] Jinlian HU, (2007), Shape memory and textiles, Boca Ratón, USA:Whoodhead.
- [7] 3DHubs. (2107) What is 3D printing? [Versión electrónica] <https://www.3dhubs.com/what-is-3d-printing>.
- [8] Yahia, L. (2015). Introduction to shape-memory polymers for biomedical applications. *Shape Memory Polymers for Biomedical Applications*, 3–8.
- [9] Song, K., Zhang, Y., Meng, J., Green, E. C., Tajaddod, N., Li, H., & Minus, M. L. (2013). Structural polymer-based carbon nanotube composite fibers: Understanding the processing-structure-performance relationship. *Materials*, 6(6), 2543–2577.
- [10] López, L. L., Orta, C. Á., Garza, J. V., Darién, L., Donías, M., Avanzados et al. (2014). Ultrasonido Con Ácido Acético Y Ácido Cítrico, 139–145.
- [11] Hu, J., Zhu, Y., Huang, H., & Lu, J. (2012). Progress in Polymer Science Recent advances in shape – memory polymers : Structure, mechanism, functionality, modeling and applications. *Progress in Polymer Science*, 37(12), 1720–1763.
- [12] Richardson, M. J. (1984). Thermal analysis of polymers using quantitative differential scanning calorimetry. *Polymer Testing*, 4(2–4), 101–115.
- [13] Widmann, G. (2001). Información TA: Interpretación de curvas TGA. *UserCom*, 1–20.
- [14] Valdés, B. S. G., Guerra, M., Mieres, G., & Alba, L. (2008). Caracterización estructural de poliuretanos mediante espectroscopía FTIR Y RMN (1H y C13). *Revista Iberoamericana de Polímeros Gregorí et al*, 9(4), 377–388.

- [15] Felix, P. (2012) Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos basados en policarbonato dioles. Relación estructura/propiedades. (Tesis Doctoral), Universidad de Valencia, Valencia.
- [16] Zhang, C. S., Ni, Q. Q., Fu, S. Y., & Kurashiki, K. (2007). Electromagnetic interference shielding effect of nanocomposites with carbon nanotube and shape memory polymer. *Composites Science and Technology*, 67(14), 2973–2980.
- [17] Fontrodona, J., Raül, F., & Díaz, B. (2014). Estado actual y perspectivas de la impresión en 3D. *Artículos de Economía Industrial*. [Versión electrónica] <http://empresaocupacio.gencat.cat>
- [18] Lee, J.-Y., An, J., & Chua, C. K. (2017). Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. *Applied Materials Today*, 7, 120–133.
- [19] Chen, S., Hu, J., & Zhuo, H. (2010). Properties and mechanism of two-way shape memory polyurethane composites. *Composites Science and Technology*, 70(10), 1437–1443.
- [20] Pretsch, T., Jakob, I., & Müller, W. (2009). Hydrolytic degradation and functional stability of a segmented shape memory poly(ester urethane). *Polymer Degradation and Stability*, 94(1), 61–73.
- [21] Prasad, H. C., Hashmi, S. A. R., Naik, A., & Bhargaw, H. N. (2017). Improved shape memory effects in multiwalled-carbon-nano-tube reinforced thermosetting polyurethane composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(7), 1–9.
- [22] Abeykoon, C., Kelly, A. L., Vera-Sorroche, J., Brown, E. C., Coates, P. D. et al. (2014). Process efficiency in polymer extrusion: Correlation between the energy demand and melt thermal stability. *Applied Energy*, 135, 560–571.
- [23] Liu, T., Zhou, T., Yao, Y., Zhang, F., Liu, L., Liu, Y., & Leng, J. (2017). Stimulus methods of multi-functional shape memory polymer nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 100, 20–30.
- [24] Pilate, F., Toncheva, A., Dubois, P., & Raquez, J. M. (2016). Shape-memory polymers for multiple applications in the materials world. *European Polymer Journal*, 80, 268–294.
- [25] PU Solutions Elastogran. (2012). Elastómeros de poliuretano termoplástico, 43.

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

- [26] Yu, K., Ritchie, A., Mao, Y., Dunn, M. L., & Qi, H. J. (2015). Controlled Sequential Shape Changing Components by 3D Printing of Shape Memory Polymer Multimaterials. *Procedia IUTAM*, 12, 193–203.
- [27] Zhang, J. N., Ma, Y. M., Zhang, J. J., Xu, D., Yang, Q. L., Guan, J. G., et al. (2011). Microfiber SMPU film affords quicker shape recovery than the bulk one. *Materials Letters*, 65(23–24), 3639–3642.
- [28] Russo, P., Lavorgna, M., Piscitelli, F., Acierno, D., & Di Maio, L. (2013). Thermoplastic polyurethane films reinforced with carbon nanotubes: The effect of processing on the structure and mechanical properties. *European Polymer Journal*, 49(2), 379–388.
- [29] Abdullah, S. A., Jumahat, A., Abdullah, N. R., & Frommann, L. (2012). Determination of shape fixity and shape recovery rate of carbon nanotube-filled shape memory polymer nanocomposites. *Procedia Engineering*, 41(Iris), 1641–1646.
- [30] De Ciurana, J., Serenó, L., & Vallès, È. (2013). Selecting process parameters in RepRap additive manufacturing system for PLA scaffolds manufacture. *Procedia CIRP*, 5, 152–157.
- [31] Rodríguez, F. D. D. C. (2012). Introducción a los nanomateriales. *Lecturas de Ingeniería* 20, 79. [Versión electrónica] http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria.
- [32] Chien, A., Cho, S., Joshi, Y., & Kumar, S. (2014). Electrical conductivity and Joule heating of polyacrylonitrile / carbon nanotube composite fibers, 55, 6896–6905.

LISTADO DE FIGURAS

▪ <u>Figura 1.</u> Esquema de los posibles mecanismos que pueden estimular el efecto memoria de forma [1]	13
▪ <u>Figura 2.</u> Representación gráfica del segmento duro y blando del TPU [5]	19
▪ <u>Figura 3.</u> Fijación y recuperación de la forma de un polímero con memoria de forma [6]	21
▪ <u>Figura 4.</u> Representación esquemática del mecanismo molecular del efecto de memoria de forma inducido térmicamente para un SMPU con $T_{trans}=T_g$ [6]	21
▪ <u>Figura 5.</u> Esquema de la tecnología FDM [7]	24
▪ <u>Figura 6.</u> Esquema de la tecnología SLA [7]	24
▪ <u>Figura 7.</u> Esquema de la tecnología SLD [7]	25
▪ <u>Figura 8.</u> Esquema de la tecnología SLM [7]	26
▪ <u>Figura 9.</u> Esquema de la tecnología EBM [7]	26
▪ <u>Figura 10.</u> Primera impresora 3D creada por Chuck Hull en 1983	27
▪ <u>Figura 11.</u> Enlace uretano	29
▪ <u>Figura 12.</u> Estructura de una molécula de poliuretano	30
▪ <u>Figura 13.</u> Reacción del di-alcohol con di-isocianato	30
▪ <u>Figura 14.</u> Poliuretano con una estructura de separación de micro-fases [4]	31
▪ <u>Figura 15.</u> Representación geométrica de los SWCNTs y los MWCNTs	34
▪ <u>Figura 16.</u> Esquema del calentamiento por efecto joule de los CNTs	36
▪ <u>Figura 17.</u> Panel de control y vista general de la extrusora Coperion ZSK 18 MegaLab	37
▪ <u>Figura 18.</u> Esquema representativo de los husillos de la extrusora Coperion	38
▪ <u>Figura 19.</u> Granza del compound C3 con un 5%MWCNTs+95%SMPU4520	38
▪ <u>Figura 20.</u> Vista general de los diales que controlan la velocidad de estirado	42
▪ <u>Figura 21.</u> Relación entre contador de vueltas y rpm reales	42
▪ <u>Figura 22.</u> Extrusora utilizada modelo E20T Collins	43
▪ <u>Figura 23.</u> Listado de bobinas B1, B2 y B3 con un 5% de MWCNTs	43
▪ <u>Figura 24.</u> Listado de bobinas B4, B5 y B6 con un 3% de MWCNTs	44
▪ <u>Figura 25.</u> Listado de bobinas B7, B8 y B9 con un 5% de MWCNTs	44
▪ <u>Figura 26.</u> Modelo impresora Prusa i3 MK2S	46
▪ <u>Figura 27.</u> Modelo BCN3D Technologies	46
▪ <u>Figura 28.</u> Panel de control de la impresora 3D Prusa i3 MK2S	47
▪ <u>Figura 29.</u> Fabricación y vista general del filtro de SMPU6520 degradado	49
▪ <u>Figura 30.</u> Diseño del filtro archivo stl. (captura de pantalla programa Slic3r)	51
▪ <u>Figura 31.</u> Parámetros de impresión filtro (captura de pantalla programa Slic3r)	51
▪ <u>Figura 32.</u> Diseño del la lámina archivo stl. (captura de pantalla programa Slic3r)	52

▪ <u>Figura 33.</u> Parámetros de impresión de la lámina (captura de pantalla programa Slic3r)	52
▪ <u>Figura 34.</u> Dimensiones impresora modelo BCN3D	53
▪ <u>Figura 35.</u> Fabricación del filtro con monofilamento 3mm de SMPU6520	54
▪ <u>Figura 36.</u> Vista general del filtro acabado	55
▪ <u>Figura 37.</u> Fabricación de una lámina con monofilamento de SMPU6520	55
▪ <u>Figura 38.</u> Vista general de la lámina acabada	55
▪ <u>Figura 39.</u> Efecto de memoria de forma en la lámina de SMPU6520 impresa en 3D	56
▪ <u>Figura 40.</u> Imagen del calorímetro TA instruments DSC-Q2	57
▪ <u>Figura 41.</u> Esquema de un TGA	59
▪ <u>Figura 42.</u> Tipos de curvas termogravimétricas [13]	60
▪ <u>Figura 43.</u> Equipo medidor del índice de fluidez	61
▪ <u>Figura 44.</u> Espectro infrarrojo del poliuretano (TPU) [14]	63
▪ <u>Figura 45.</u> Máquina de ensayos universal modelo Zwick-Roell tipo BT1-FB010THD30	64
▪ <u>Figura 46.</u> Esquema de los cambios producidos en la morfología del poliuretano [15]	65
▪ <u>Figura 47.</u> Fuente de voltaje EXTECH®	66
▪ <u>Figura 48.</u> Defectos superficiales irregulares presentes en una bobina de SMPU6520	67
▪ <u>Figura 49.</u> Burbuja interna en monofilamento de SMPU6520	68
▪ <u>Figura 50.</u> Burbuja superficial en monofilamento de SMPU6520	68
▪ <u>Figura 51.</u> Curva calorimétrica para monofilamento de SMPU6520 puro	70
▪ <u>Figura 52.</u> Curva calorimétrica para granza de SMPU4520	71
▪ <u>Figura 53.</u> Curva calorimétrica de la bobina B5 con 3%MWCNTs+97%SMPU4520	71
▪ <u>Figura 54.</u> Curva calorimétrica de la bobina B4 con 5%MWCNTs+95%SMPU4520	72
▪ <u>Figura 55.</u> Curva calorimétrica de la bobina B8 con 8%MWCNTs+92%SMPU4520	72
▪ <u>Figura 56.</u> Curvas TGA para distintas muestras de un monofilamento SMPU6520	74
▪ <u>Figura 57.</u> Ensayo IR del SMPU6520	77
▪ <u>Figura 58.</u> Curva tracción de un polímero con memoria de forma (SMPU4520)	80
▪ <u>Figura 59.</u> Curva tracción 97% SMPU4520 + 3%MWCNTs	80
▪ <u>Figura 60.</u> Curva tracción 95% SMPU4520 + 5%MWCNTs	81
▪ <u>Figura 61.</u> Curva tracción 92% SMPU4520 + 8%MWCNTs	81
▪ <u>Figura 62.</u> Ensayo de tracción para monofilamento de SMPU4520	82
▪ <u>Figura 63.</u> Resistividad volumétrica de los compuestos SMPU/MWCNTs	85
▪ <u>Figura 64.</u> Representación de la intensidad vs temperatura para cada %wt de MWCNTs	86
▪ <u>Figura 65.</u> Efecto joule en un monofilamento de 5%MWCNTs+95%SMPU4520 de 3mm	87

LISTADO DE TABLAS

▪ <u>Tabla 1.</u> Comparativa entre las características de los SMP vs SMA	17
▪ <u>Tabla 2.</u> Comparación entre las propiedades principales del NiTi (SMA) vs PS (SMP)	17
▪ <u>Tabla 3.</u> Ficha técnica de la extrusora Coperion ZSK 18 MegaLab	37
▪ <u>Tabla 4.</u> Procedimiento empleado para la fabricación de granza C1	39
▪ <u>Tabla 5.</u> Procedimiento empleado para la fabricación de granza C2	39
▪ <u>Tabla 6.</u> Procedimiento empleado para la fabricación de granza C3	40
▪ <u>Tabla 7.</u> Listado de producción de los monofilamentos	41
▪ <u>Tabla 8.</u> Perfil de temperaturas usado y condiciones más relevantes durante la extrusión del SMPU4520 puro	45
▪ <u>Tabla 9.</u> Perfil de temperaturas usado y condiciones más relevantes durante la extrusión del C1 con 97% SMPU4520 + 3%MWCNTs	45
▪ <u>Tabla 10.</u> Perfil de temperaturas usado y condiciones más relevantes durante la extrusión del C2 con 95% SMPU4520 + 5%MWCNTs	45
▪ <u>Tabla 11.</u> Perfil de temperaturas usado y condiciones más relevantes durante la extrusión del C3 con 92% SMPU4520 + 8%MWCNTs	45
▪ <u>Tabla 12.</u> Resumen de los parámetros de diseño empleados para impresión en 3D	50
▪ <u>Tabla 13.</u> Resumen de parámetros para fabricación en 3D	54
▪ <u>Tabla 14.</u> Asignación de bandas principales presentes en el TPU	64
▪ <u>Tabla 15.</u> Transiciones térmicas analizadas a partir del ensayo DSC	69
▪ <u>Tabla 16.</u> Resumen de los parámetros térmicos medidos	70
▪ <u>Tabla 17.</u> Resultados de MVR para diferentes condiciones de procesado en un TPU	75
▪ <u>Tabla 18.</u> Resumen de los parámetros de MVR medidos en un monofilamento de SMPU6520	75
▪ <u>Tabla 19.</u> Resumen de los parámetros de MVR medidos para granza y monofilamento de SMPU6520/MWCNTs	76
▪ <u>Tabla 20.</u> Bandas principales del SMPU6520	77
▪ <u>Tabla 21.</u> Resumen de los parámetros mecánicos medidos para monofilamentos con diámetro de 0,9mm	79
▪ <u>Tabla 22.</u> Resumen de los parámetros termo-eléctricos medidos	84

ANEXOS

Anexo 1.1 – Ficha técnica Diaplex SMPU6520 y SMPU4520

Shape Memory Polymer



SHAPE MEMORY POLYMER

MATERIALS

Shape Memory Polymer
"SMP" Material properties

Shape Memory Polymer
"SMP" Material characteristics
(graphs)

APPLICATIONS

Application Examples

Applications Table

[Developed & Applied]
[Under Developing & Ideal Phase]





BUSINESS PARTNER

Related Websites

SHAPE MEMORY POLYMER

The numerical values listed in the table are not guaranteed values just measured values of the samples.

Index	Material	Molding	Packing unit
MM	Pellet	Injection·Extrusion	20Kg Bag
MP	Resin & Hardener	Potting	1Kg Can × 2
MS	Solution	Coating	4Kg Can

MM type	MP type	MS type	MB type
			
Molding	Potting	Solution	Microbeads

Pellet Type (MM)

Item	Unit	MM (Ether Type)													
		2520		3520		4520		5520		6520		7520		9020	
		G	R	G	R	G	R	G	R	G	R	G	R	G	R
Hardness	H _C D	78	26	77	30	76	30	77	27	76	35	76	35	73	25
100%Modulus	MPa		3		2.3		1.4		2.1		1.2		1.2		1.2
T S	MPa	45	12	51	10	55	10	48	13	48	13	48	13	48	13
Elongation	%	30 ~ 50	>600	30 ~ 50	>600	30 ~ 50	>600	30 ~ 50	>600	30 ~ 50	>600	30 ~ 50	>600	30 ~ 50	>600
B M	MPa	2450		2450		2150		2150		1900		1900		1900	
B S	MPa	90		85		80		80		50		55		55	
S G		1.25		1.25		1.25		1.25		1.25		1.25		1.25	
T _g	°C	25		35		45		55		65		75		90	

Where; G/R: Glass Region, R/R: Rubber Region, T S: Tensile Strength, B M: Bending Modulus, B S: Bending Strength

S G: Specific Gravity, T_g: Glass Transition Temperature degree Celsius

Anexo 1.2 – Ficha técnica MWCNTs NC7000™



Technical Data Sheet: NC7000™ | 12th July 2016 | V08

NC7000™

Multiwall carbon nanotubes

General Information

Description

NANOCYL® NC7000™ series, thin multiwall carbon nanotubes, are produced via the Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD) process.

Key Applications

A primary interest is in applications requiring low electrical percolation threshold such as high-performance electrostatic dissipative plastics or coatings.

Industrial NC7000™ carbon nanotubes are used in various applications in different markets:

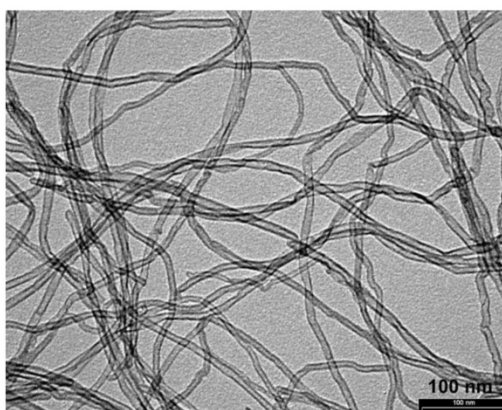
- Transportation (Automotive, Aeronautic, Boats)
- Electronics (Electronic packaging, EMI-shielding, sensors)
- Energy (Lithium-ion)
- Industrial applications (Oil&Gas, dynamic rubber parts, coatings, heating elements)
- Sport goods

Specific characterization of NC7000™

PROPERTIES	UNIT	VALUE	METHOD OF MEASUREMENT
Average diameter	10 ⁻⁹ m	9.5	Transmission Electron Microscopy (TEM)
Average length	μm	1.5	Transmission Electron Microscopy (TEM)
Carbon purity	%	90	Thermogravimetric analysis (TGA)
Transition Metal oxide	%	< 1%	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)
Amorphous carbon	-	*	High resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)
Surface Area	m ² /g	250-300	BET surface area analysis
Volume resistivity	Ω.cm	10 ⁻⁴	Internal test method (resistivity on powder)

*Pyrolytically deposited carbon on the surface of the NC7000

Figure 1. NC7000™ multiwall carbon nanotubes – scale: 100 nm - TEM.



Shape Memory Polymer (SMP) Guide for Injection/Extrusion molding

Technical Note

June 20, 2014



Technical Guide for Injection/Extrusion Molding of Shape Memory Polymer for MM type(pellet)

Injection mold is most popular mass production method. Injection molding provides good finish surface and accurate dimension as well as producing a desired shape. Shape Memory Polymer (SMP) is a sensitive material to temperature. Especially its viscosity is very sensitive to temperature. SMP shows good fluidability in a mold, so it does not require high pressure for injection. Following are our recommendation. Please refer.

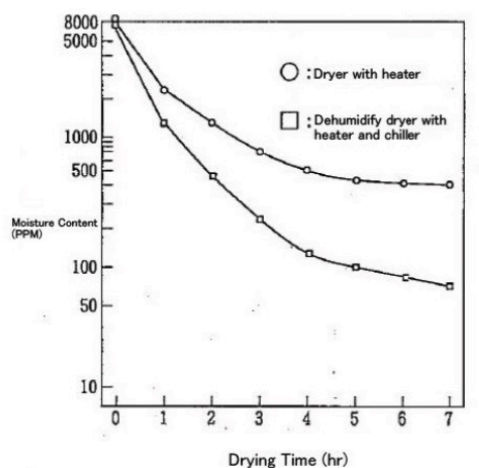
1. Injection /Extrusion Molding Machine

It is recommended to select an injection machine, which has a capability having short material residence in a barrel not to degrade the material while is in there.

- a) Injection Volume: Injection volume should be 1.5 times larger than that of production volume.
- b) Screw L/D Ratio: (Flight length of screw)/(outside diameter of screw) =L/D is recommended to be larger than 18.
- c) Compression Ratio ; (Depth of feed section) / (Depth of metering section) is recommended to have 2 to 3.5

3. Dehumidification of raw material (pellet)

Please keep below 300ppm moisture concentration by drying.
It is recommended at 80 C X 4 Hours by dehumidify dryer (with chiller).



SMP MM pellet drying characteristics at 80°C in the air

4. Suggestion for injection /Extrusion mold

a) Shrinkage

Mold shrinkage of the products after injection is estimated about 0.4 to 0.6%. In order to shorten an injection cycle, large shrinkage of several percent may result in, when a product is ejected out before its core is cool down at the temperature lower than the Tg of a material. In summer if the room temperature is above the Tg, due to the release of residual stresses, large heat shrinkage also may occur.

b) Melt temperature

The desirable melt temperature of SMP for injection mold is 205 to 215 degrees C. Smaller shrinkage will be obtained with higher melt temperature for a product of thinner than 2 mm. In case of thicker than 5mm, lower melt temperature is better to avoid an appearance of void and babbles.

The recommended temperature profiles of injection machine smaller than 10 oz (about 284g) are as follows

Feed section : 160 to 180 °C

1st transition section and metering section: 190 to 210 °C

Nozzle : 195 to 205 °C

c) Injection speed

Higher injection speed should be selected for thin product such as 2 mm thick less, that is easy to get higher cooling rate and then the filling material is rapidly cooled. If there is surface defect such as silver streak in the product, slower speed is required. If it is not right remedy for short shot or surface defect, it is recommended to set the barrel temperature lower by 5-10 degree Celsius.

d) Holding time

1.5 to 2 times longer holding time is recommended compared to ordinary plastic.

e) Screw back pressure

For the purpose of air vent among pellets, about 5Mpa is required. However the screw back pressure should not exceed 10Mpa

